ANNO XCVI N° 3 - MAGGIO/GIUGNO 2014

La Chimica e l'Industria

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

L'ORIZZONTE CHE NON TI ASPETTI

IL NUOVO PROGRAMMA DI FINANZIAMENTO EUROPEO 2014-2020 RAPPRESENTA UNA VERA SVOLTA PER IL MONDO DELLA CHIMICA. UN'OCCASIONE DA COGLIERE

Poste Italiane S.p.A. Spedizione in abbonamento postale D.L.353/03 (conv.in L.27/02/2004 n°46) art.1 comma1 Roma Aut C/RM/13/2014 - ISSN 0009-4315

EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

Da oltre 75 anni i prodotti Mapei migliorano la qualità del lavoro in cantieri edili piccoli e grandi. Un impegno concretizzato da 64 stabilimenti nei 5 continenti, 18 centri principali di Ricerca & Sviluppo, oltre 800 ricercatori, una gamma di più di 1500 prodotti ed oltre 200 novità ogni anno. Questi "numeri" fanno di Mapei il primo gruppo internazionale nei prodotti chimici per l'edilizia. **Scopri il nostro mondo: www.mapei.it**

Skyline di Porta Nuova, Milano.

MAPEI

ADESIVI · SIGILLANTI · PRODOTTI CHIMICI PER L'EDILIZIA

FERRUCCIO TRIFIRÒ

FRA LO "SHALE GAS" E LE BIOMASSE

L'utilizzo di "shale gas" per ottenere metano a basso prezzo ha completamente rivoluzionato l'industria chimica americana e sta per avere un forte impatto anche in Cina ed in Russia. In Europa questa tecnologia ha difficoltà a svilupparsi e per questo sono tutti preoccupati della possibilità dell'arrivo di una forte crisi dell'industria chimica, se non si trovano vie alternative per ottenere materie prime a basso costo.

Il 17 giugno scorso, durante la cerimonia del conferimento dei premi eni sulla ricerca, tenutasi al Quirinale in presenza del Presidente della Repubblica, il presidente dell'eni Emma Marcegaglia, nel sul discorso di apertura ha fatto riferimento allo "shale gas" che ha risolto tutti i problemi dell'industria chimica americana e si è augurata che la ricerca possa trovare alternative per l'Europa per il reperimento di materie prime.

Il 23 giugno scorso durante l'Assemblea di Federchimica il presidente Cesare Puccioni ha fatto riferimento ai problemi dell'industria chimica europea ed uno di questi è stato individuato proprio nella mancanza di shale gas.

Infine il 2 luglio in Federchimica si è tenuto un workshop con 11 interventi, fra i quali quello di Maurizio Masi, direttore del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica "G. Natta" del Politecnico di Milano, con l'obiettivo di mostrare "come gli scenari geopolitici che ci circondano mostrano sempre più che il nostro futuro energetico sarà influenzato dal gas e dalla capacità che le nuove tecnologie avranno per estrarlo dai sedimenti geologici". Quindi la mancanza di shale gas sta preoccupando anche l'industria chimica italiana, ma già una prima soluzione all'uso di materie prime alternative è stata data il 16 giugno scorso a Porto Torres con l'inaugurazione della prima bioraffineria europea che, a partire da sostanze oleaginose, produrrà intermedi, monomeri, additivi, specialità e plastiche.

Porto Torres non è nuovo a questi eventi originali per la chimica; occorre ricordare che agli inizi degli anni Sessanta nel nostro Paese le più importanti industrie chimiche italiane fecero la scelta di sviluppare una chimica di anteguerra a partire da acetilene. Eni aveva inaugurato un impianto di produzione di acetilene da metano a Ravenna e la Montecatini, a Brindisi, un impianto di produzione di acetilene da nafta, che non è mai stato produttivo per la presenza di troppi sottoprodotti. La Sir, invece, a Porto Torres aveva inaugurato la produzione di olefine e di aromatici a partire dalla trasformazione della nafta e quindi era partita con un polo petrolchimico moderno. Attualmente a Porto Torres è stato inaugurato il primo dei sette impianti che costituiranno la bioraffineria che sarà integrata a monte con il territorio per la produzione di materie prime naturali e dovrà essere integrata a valle con la nascita di industrie chimiche delle specialità che possano utilizzare le biomaterie prime, i bioadditivi e bioausiliari prodotti nel polo verde.

Chiudo questo editoriale ricordando che dal 7 al 12 settembre, presso l'Università della Calabria, si svolgerà il Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, durante il quale (il 9 settembre) si svolgerà l'assemblea generale dei soci.

Mi auguro di incontrarvi numerosi in quell'occasione.

Società Chimica Italiana

Il Presidente

Roma, 12/6/2014
Prot. n. 2014-91

AI SOCI DELLA SOCIETA' CHIMICA ITALIANA
AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE
AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è convocata per il giorno martedì 9 Settembre 2014, alle ore 7:00 in prima convocazione e alle ore 18:15 in seconda convocazione, presso l'Aula Magna del Centro Congressi "B. Andreatta" dell'Università della Calabria - Arcavacata di Rende - in concomitanza col XXV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana "SCI 2014", per discutere e deliberare sul seguente

Ordine del Giorno:

1. Comunicazioni
2. Relazione del Consiglio Centrale sull'attività dell'anno corrente
3. Attività 2013
4. Bilancio consuntivo 2013
5. Programma di attività 2015
6. Quote sociali ed abbonamenti 2015
7. Bilancio preventivo 2015
8. Proposta di modifica del Regolamento Generale
9. Soci Onorari
10. Varie ed eventuali.

Il Presidente
Prof. Raffaele Riccio

What you can do

with a touch of blue.

You can...

Improve your refinery profitability by maximizing the production of clean transportation fuels with our leading residue upgrading technologies.

Deliver the best in refinery hydrogen production while reducing your operating costs with our unique Terrace Wall™ reformer design.

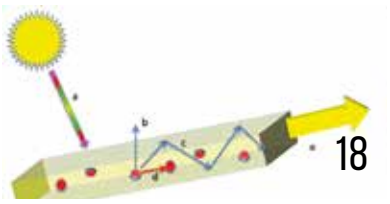
Enhance the efficiency of your overall sulfur recovery to achieve peak operating and environmental performance with our SRU technology.

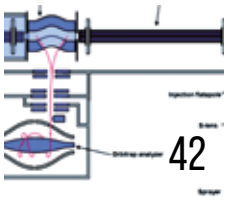
And these are just the technology options. There is so much more you can do with a touch of blue.

FOSTER WHEELER

Visit our website at www.fwc.com

SOMMARIO





1. **EDITORIALE**

FRA LO "SHALE GAS" E LE BIOMASSE
Ferruccio Trifirò

4. **CHIMICA &...**

AMBIENTE

CHIMICA E HORIZON 2020
Alessandro Abbotto

7. **FLUOROPOLYMERS FOR SUSTAINABLE ENERGY TECHNOLOGIES**
Marco Apostolo

12. **ENERGIA PER IL XXI SECOLO: SFIDE E OPPORTUNITÀ PER LA CHIMICA**
Nicola Armaroli

18. **CONCENTRATORI LUMINESCENTI PER BUILDING INTEGRATED PHOTOVOLTAICS**
Mauro Sassi - Sara Mattiello
Paolo Brazzo - Luca Beverina

31. **SINTESI DA LIGNINA DI MATERIALI INNOVATIVI BIODEGRADABILI**
Marco Orlandi - Luca Zoia

35. **MOLECOLE ORGANICHE ATTIVE SUL RECETTORE UMANO TLR4: I FARMACI DEL FUTURO?**
Francesco Peri

42. RICERCA

CHARACTERIZATION OF FOOD-CONTACT POLYCARBONATE BY UHPLC/MS
Chiara Bignardi - Antonella Cavazza
Claudio Corradini - Paola Salvadeo

43. **EVALUATION OF LR STABILITY BY LC CHIP Q-TOF**
Addolorata Cazzato - Giuseppe Cannazza
Glauco Ponterini - Chiara Marraccini
Silvia Pirondi - Filippo Genovese
Maria Paola Costi

45. **CHEMILUMINESCENCE MULTIPLEX LATERAL FLOW IMMUNOASSAYS**
Donato Calabria - Mara Mirasoli
Laura Anfossi - Martina Zangheri
Cinzia Passini - Fabio Di Nardo
Cristina Giovannoli - Claudio Baggiani
Aldo Roda

48. **THINKING ABOUT "RUST" NOT ONLY AS A WASTE**
Nicola Dalle Carbonare - Stefano Caramori
Carlo Alberto Bignozzi

52. **THE 1,4- AND 1,6-ADDITION OF VINYLOGOUS DONOR SYSTEMS IN ON-WATER AND ORGANOCATALYZED REACTIONS**
Luca Dell'Amico - Franco Zanardi

55. RIVISITANDO

LA TRASFORMAZIONE DEL MONDO UNIVERSITARIO ITALIANO NELLA SECONDA METÀ DEL SECOLO PASSATO FINO AD OGGI
Luigi Campanella - Romualdo Caputo
Piero Mazzeo - Salvatore Pignataro
Gianfranco Scorrano - Aldo Taticchi

61. TECNOLOGIE INNOVATIVE

TECNOLOGIE ALTERNATIVE
Pierfausto Seneci

62. LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

TUTTI PAZZI PER LO SHALE!
Claudio della Volpe

63. RECENSIONI

PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS. CONCEPTS, RESEARCH, APPLICATIONS
Sebastiano Campagna

64. **PRINCIPLES OF CHEMICAL ENGINEERING PRACTICE**
Sergio Carrà

La Chimica e l'Industria

EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

DIRETTORE RESPONSABILE
ARMANDO ZINGALES

VICE - DIRETTORE
FERRUCCIO TRIFIRÒ
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE
Ferruccio Trifirò (vice-direttore)
Anna Simonini (segreteria di redazione)
Alessandro Abbotto - Nicola Cardellicchio
Martino di Serio - Daniele Donati
Matteo Guidotti - Oreste Piccolo - Franco Salvo
Marco Taddia - Paolo Zanirato

COMITATO SCIENTIFICO
Alberto Albinati - Angela Agostiano
Luigi Ambrosio - Roberto Ballini
Vincenzo Barone - Luigi Campanella
Girolamo Cirrincione - Silvia Colombo
Salvatore Coluccia
Ferruccio Trifirò (vice-direttore)
Gianluca Giorgi - Roberto Gobetto
Benedetta Mennucci - Marco Musiani
Giuseppe Palleschi - Fabrizio Passarini
Michele Pavone - Roberto Purrello
Raffaele Riccio - Silvana Saiello
Giorgio Strukul - Armando Zingales (Direttore)

COMITATO D'ONORE
Sergio Carrà
Alberto Girelli
Italo Pasquon

REDAZIONE SCIENTIFICA
Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano
tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE
Segni e Suoni srl
info@segniesuoni.it

STAMPA
Grafica Ripoli snc

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ
AGICOM srl

La Chimica e l'Industria è online:
www.soc.chim.it
(solo per gli associati e abbonati)

La quota di iscrizione dei singoli iscritti è comprensiva del costo e delle spese di spedizione della rivista in misura pari al 5%.
Una copia: € 8,00. Abbonamento annuo (6 numeri): Italia € 40,00. Estero: € 80,00

ALESSANDRO ABBOTTO

CHIMICA E HORIZON 2020

LA CHIMICA DEL XXI SECOLO È CHIAMATA A RACCOGLIERE LE SFIDE DELLA SOCIETÀ MODERNA CONTENUTE NEL PIÙ IMPORTANTE E AMBIZIOSO PROGRAMMA DI FINANZIAMENTO DELL'UNIONE EUROPEA, HORIZON 2020. OGGI PIÙ CHE MAI È QUINDI STRATEGICA UNA FORMAZIONE DI QUALITÀ DEGLI STUDENTI DI CHIMICA E DEI GIOVANI RICERCATORI NEI CONFRONTI DEGLI ASPETTI PIÙ INNOVATIVI E D'AVANGUARDIA DELLA CHIMICA. I CORSI DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE DELL'ATENEO DI MILANO-BICOCCA ORGANIZZANO, A PARTIRE DAL 2014, UNA SERIE DI WORKSHOP (A CADENZA ANNUALE) DEDICATI ALLE FRONTIERE PIÙ AFFASCINANTI DI HORIZON 2020 IN CUI LA CHIMICA È CHIAMATA AD ASSUMERE UN RUOLO CENTRALE, RACCOGLIENDO SCIENZIATI DI FAMA INTERNAZIONALE PROVENIENTI SIA DAL MONDO ACCADEMICO CHE INDUSTRIALE, LEADER NEI VARI SETTORI DELLA RICERCA PIÙ AVANZATA

Horizon 2020 è il più ambizioso programma di ricerca e innovazione mai sviluppato nell'ambito dell'Unione Europea, con circa 80 miliardi di euro di finanziamenti disponibili nell'arco temporale 2014-2020. Horizon 2020 è la principale sfida che lancia quindi l'EU verso importanti innovazioni e scoperte che siano in grado di rivoluzionare la società moderna. Non è lo scopo di questo articolo quello di entrare nel dettaglio di Horizon 2020. Qui si vuole piuttosto mettere in rilievo, andando a guardare nel dettaglio le varie sezioni (o priorità) di Horizon 2020 (Excellent Science, Industrial Leadership, Societal Challenges), il ruolo centrale e fondamentale della chimica. La ricerca chimica entra infatti da protagonista in diversi argomenti strategici di Horizon 2020 e conserva, comunque, una funzione essenziale in quasi tutte le azioni principali del programma.

È evidente che, a tal riguardo, bisogna far riferimento ad una chimica moderna, che origini dalla chimica tradizionale ma al tempo stesso la superi, che sia innovativa e sostenibile, in cui le scoperte e i progressi del XX secolo (si pensi ad esempio all'enorme ampliamento delle conoscenze fondamentali o dei metodi di preparazione e caratterizzazione dei composti chimici) si concretizzino in un reale avanzamento scientifico e tecnologico. In altri termini, Horizon 2020 lancia una sfida alla chimica del XXI secolo: proporsi in modo innovativo e produttivo alla guida dell'innovazione globale della società del futuro.

Nella convinzione che il progresso e

l'innovazione nel medio e lungo periodo passino innanzitutto dalla formazione di qualità dei nostri studenti e giovani ricercatori, i corsi di Laurea di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Milano-Bicocca hanno organizzato, lo scorso gennaio, presso l'ateneo, il primo workshop legato alla chimica di Horizon 2020. L'evento di quest'anno, che è stato inserito formalmente nel programma didattico dei Corsi di Laurea e Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie Chimiche dell'ateneo di Bicocca (e, come tale, permette di far acquisire agli studenti crediti formativi universitari), è solamente il primo di una serie di eventi annuali, sempre organizzati dal nostro Corso di Laurea, che copriranno, via via, i vari settori strategici di pertinenza chimica che sono presenti in Horizon 2020. Il primo appuntamento si è concentrato su tre argomenti chiave del programma europeo: energia, salute, ambiente.

Il secondo appuntamento, previsto per i primi mesi dell'anno prossimo, focalizzerà l'attenzione, invece, sul ruolo della teoria e simulazione computazionale nella chimica di frontiera.

Come già nei precedenti programmi, ma in maniera ulteriormente accentuata e facilitata, in Horizon 2020 è strategica la collaborazione tra accademia e industria. È ormai evidente a tutti che la ricerca accademica senza ricaduta industriale non partecipa, se non indirettamente, al progresso tecnologico nel breve-medio termine e, allo stesso tempo, la ricerca industriale non può fare a meno dell'interazione con i centri di eccellenza pubblici per mantenere ai massimi livelli la propria qualità innovativa. Il workshop ha ritenuto necessario sottolineare particolarmente questo aspetto e veicolare in maniera puntuale il messaggio a studenti e ricercatori chiamando a parlare esperti di fama internazionale, leader nei loro campi, sia dal mondo accademico che dal mondo industriale. La doppia immagine pubblico/privato costituirà una connotazione permanente anche dei successivi appuntamenti annuali del workshop.

La risposta del pubblico è stata entusiasta e oltre le attese, con oltre 250 partecipanti provenienti da università e centri di ricerca pubblici e privati, aziende, associazioni di categoria, scuole, ospedali, stampa e televisioni, con provenienza geografica da tutta Italia.

Gli articoli raccolti nelle pagine seguenti rappresentano una selezione degli interventi dello scorso gennaio (purtroppo alcune presentazioni non possono essere qui riportate anche per ragioni legate alla riservatezza della proprietà intellettuale) sia di ricercatori dell'industria (Marco Apostolo, Solvay Specialty Polymers, centro R&D di Bollate in provincia di Milano) che di centri di ricerca pubblici (Nicola Armaroli, Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna), per terminare con tre esempi (Francesco Peri, Marco Orlandi e Luca Beverina) della ricerca chimica innovativa in Bicocca, ai vertici nazionali secondo il rapporto di Valutazione della Qualità della Ricerca da parte del Ministero dell'Università e Ricerca MIUR.

Il gruppo degli oratori era completato da altri autorevoli scienziati dell'accademia (Maurizio Prato, Università di Trieste) e dell'industria (Daniele Donati, Nerviano Medical Sciences srl e Paolo Ingallinella, DiaSorin Research Center, Gerenzano). Gli interventi dei ricercatori, a cui si rimanda alle pagine successive per il dettaglio, hanno descritto esempi innovativi di molecole e polimeri nei campi delle nanotecnologie, dell'energia solare, della salute umana, della genetica chimica e dello sviluppo sostenibile.

L'invito alla lettura degli articoli implica l'auspicio e il desiderio, diretto in particolare agli studenti dei corsi di laurea in Chimica e alle nuove generazioni di ricercatori chimici, che la Chimica nazionale dei primi decenni del XXI secolo raccolga senza esitazioni pienamente e responsabilmente la sfida a partecipare in prima linea al progresso scientifico e tecnologico della moderna società e delle comunità del futuro e a contribuire direttamente alla soluzione dei problemi principali legati alla salute dell'uomo e dell'ambiente e al miglioramento della qualità della vita. L'obiettivo da tenere sempre presente, attraverso una stretta, continua e più agevole collaborazione e sinergia tra il settore pubblico e quello privato, uniti nel produrre conoscenza, ricerca di qualità e innovazione, è quello di assicurare, dopo anni di recessione, all'Europa, ma *in primis* all'Italia, una stabile crescita economica e creazione di posti di lavori ad elevata professionalità e competenza nell'ambito della chimica del futuro.

ALESSANDRO ABBOTTO

DIPARTIMENTO DI SCIENZA DEI MATERIALI
UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

COORDINATORE DI CORSI DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

COORDINATORE DEL GRUPPO INTERDIVISIONALE DELLA SCI ENERCHEM - CHIMICA DELLE ENERGIE RINNOVABILI

ALESSANDRO.ABBOTTO@UNIMIB.IT

RADICIGROUP: DENTRO IL TUO MONDO

RadiChem®

RadiPol®

RadiciGroup: Chimica, Plastica, Fibre e Nontessuti

RADICI GROUP

www.radicigroup.com

MARCO APOSTOLO

FLUOROPOLYMERS FOR SUSTAINABLE ENERGY TECHNOLOGIES

TRULY INNOVATIVE AND PERFORMING SUSTAINABLE ENERGY TECHNOLOGIES REQUIRE NEW MATERIALS AND PROCESSES. IN THIS REGARD, FLUOROPOLYMERS ARE VERY EFFECTIVE BECAUSE OF THEIR OUTSTANDING PROPERTIES. THREE EXAMPLES ARE DESCRIBED IN THIS PAPER: (1) TRANSPARENT AND WEATHERING RESISTANT ETHYLENE-CHLOROTRIFLUOROETHYLENE COPOLYMERS, ECTFE, THAT CAN REPLACE GLASS IN PV PANEL ENABLING THE DEVELOPMENT OF FLEXIBLE AND LIGHT SOLUTIONS; (2) SHORT SIDE CHAIN PERFLUOROSULPHONIC ACID IONOMERS THAT ARE USED TO DEVELOP PROTON EXCHANGE MEMBRANES FOR FUEL CELL THAT OUTPERFORM ANY COMPETING MATERIAL; (3) A SPECIAL POLYVINYLIDENE FLUORIDE GRADE, PVDF, THAT IS USED AS ELECTRODE BINDER TO IMPROVE THE PERFORMANCE OF LITHIUM ION BATTERIES. THE ECTFE AND PVDF POLYMERS SHOWN IN THIS PAPER ARE UTILIZED ON BOARD OF SOLAR-IMPULSE, A PLANE THAT WILL GO AROUND THE WORLD IN 2015 ONLY POWERED BY SOLAR LIGHT

The picture shows Solar-Impulse flying over San Francisco bay

Sustainable Energy can be defined as "the provision of energy such that it meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs"[1]. The United Nations General Assembly declared 2012 as the *International Year of Sustainable Energy for All*[2]. European Union, with the "climate and energy package", defined a set of binding legislation which aims to achieve ambitious climate and energy targets for 2020[3]. That witnesses the importance and breadth of this subject all over the globe, today and for the future of mankind. Chemical Industry is playing and will play a key role in this challenge by providing better performing and sustainable products and processes.

In particular, this paper shows some recent advancement in sustainable energy technologies thanks to the development and usage of innovative fluoropolymers. Polymers containing fluorine exploit peculiar properties due to the strength of fluorine-carbon bond: the strongest bond in organic

chemistry. High chemical and thermal resistance as well as excellent weathering behavior and outstanding dielectric properties of fluoropolymers can be directly linked to the atomic properties of fluorine atom[4]. Those and other properties make fluoropolymer particularly suited for several applications in the broad area of sustainable energy technology. In this paper three examples are briefly shown: a weathering resistant fluoropolymer film to replace glass in photovoltaic panels, a perfluorinated ion exchange membrane for fuel cells and a fluoropolymeric binder developed for lithium ion batteries.

Ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer as frontsheet of photovoltaic panels

The generation of electricity by photovoltaic's devices (PV) can be divided into three main categories, based on the semiconductor used for the transformation of the light into electricity: bulk crystalline silicon, thin film technology (amorphous silicon, CIGS - Copper Indium Gallium (di)Selenide or CdTe-Cadmium Telluride), organic photovoltaic. Today, almost 90% of the market is dominated by crystalline silicon PV modules with a total market for new installations of more than 26 GW in 2011.

In a PV panel construction, the outer layer that is in contact with ambient and through which the light pass to reach the PV-active layer is called "frontsheet". Usually it is made of glass. Indeed glass provides the needed transparency and weathering resistance; however, the PV panels thus obtained are rigid and heavy. The replacement of glass with a polymeric film is extremely appealing because it could enable the development of flexible and light panels particularly suited for the building integrated PV concepts[5].

Halar®ECTFE, ethylene chlorotrifluoroethylene is a good candidate for glass replacement as front sheet protection of photovoltaic modules due to its high transmittance in visible range, high stability in UV light, low permeability, and excellent weathering resistance[6,7]. Another advantage of Halar®ECTFE is the tendency to self-clean due to its low surface energy. However, while glass is able to stop UV radiation up to 340 nm, Halar®ECTFE is fully transparent to UV. This is a problem for some of the materials in the inner part of the panel, for example the EVA (ethylenevinylacetate) used as encapsulant. Indeed, while fluoropolymers are perfectly stable under UV light, many of the other materials used in a PV panel can not withstand such energetic radiation.

To solve this issue a new Halar®ECTFE with special UV scavenger fillers have been recently developed. To demonstrate the effectiveness of this film to protect UV-sensitive materials, the Halar®ECTFE film with UV scavengers was laminated on PET and then placed in a QUV test chamber equipped with UV-B lamp centered at 313 nm. Fig. 1 shows the effect of UV light on PET (it becomes yellowish), while the Halar®ECTFE film with UV scavengers has been able to effectively protect the PET film underneath and appears almost as transparent and uncolored as the sample before UV test.

Polyvinylidenfluoride as binder for lithium ion battery electrodes

There are two main factors behind the enormous success of commercialization of lithium batteries. One is related to the continuous evolution of mobile electronic systems such as cellular phones, laptops and tablets, which requires new types of high power and high energy-density batteries. Second, the growing concerns due to CO_2 increasing content in the atmosphere are pushing towards the replacement of combustion-engine cars with electric or hybrid vehicles. Lithium-ion batteries are the best choice in both cases, because of their high energy density and design flexibility that make these systems outperform the various existing technologies[8]. Today, more than 70% of the market of rechargeable batteries is made of lithium ion batteries, with more than 4,2 M cells sold in 2011 and 9,7 B$ sales[9].

In its most common configuration this battery is formed by a graphite anode, a lithium metal oxide cathode (for example, $LiCoO_2$) and a porous separator soaked with a liquid solution of a lithium salt (typically $LiPF_6$) in an organic solvent mixture (ethylene carbonate-dimethylcarbonate mixture). Fig. 2 shows

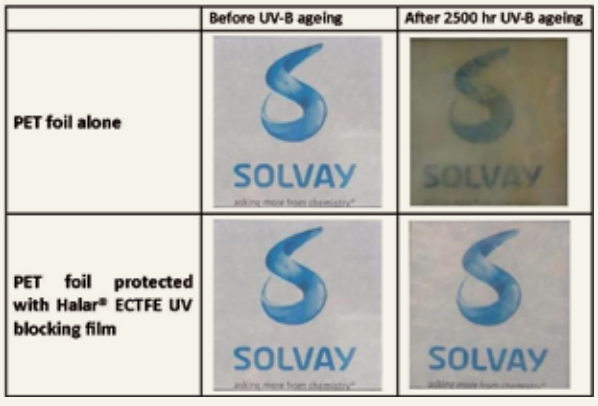


Fig. 1
PET alone and PET protected by Halar® UV blocking after 2,500 hours UV-B ageing (313 nm lamp)

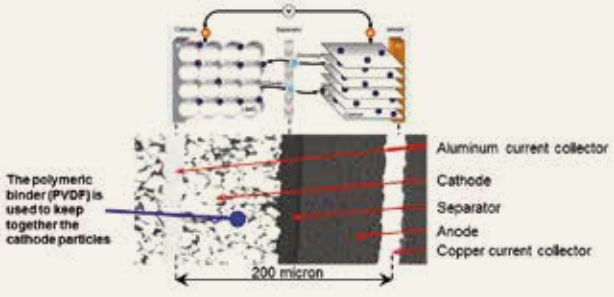


Fig. 2
Lithium ion battery cross-section (SEM image)

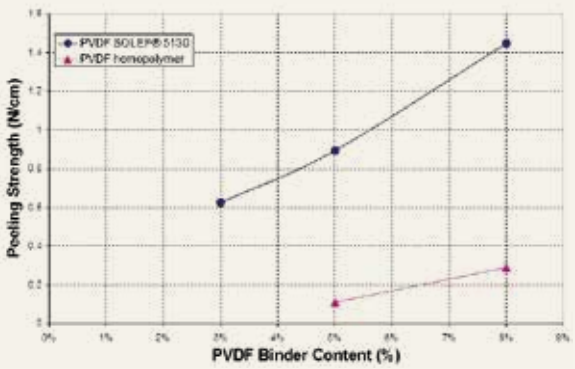


Fig. 3
Adhesion at cathode with $LiFePO_4$ active material and different PVDF grades and content

a SEM picture of a LiB cross-section with indication of various elements that compose the battery.

Polymers are widely used in electrode manufacturing as binders, in order to guarantee good adhesion of the electrode to the metal collector and cohesion of active materials particles in the electrodes. These adhesion/cohesion properties are crucial because any detachment inter- or intra-layer would cause a disconnection of the electric conductivity and the stop of the battery electrochemical process. PVDF, polyvinylidenfluoride, is traditionally used as binder because of its excellent electrochemical resistance and binding ability (see Fig. 2). Recently, a new PVDF grade, Solef®5130, that combines the effects of ultra-high molecular weight with the benefit of polar functional groups distributed in the polymer chain, has been developed. The reinforced intermolecular interactions between polymer, active material and metal collector result in increased performances in terms of adhesion (Fig. 3) and chemical resistance in electrolyte. These effects are translated into higher energy density since it is possible to significantly reduce binder content, while the lower internal resistance gives access to higher power density.

Perfluorosulphonic acid polymer as proton exchange membrane for fuel cell

Polymeric Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells[10] are considered today as one of the most promising technologies in the field of renewable power sources and environmentally friendly energy generation, to solve the problems of oil shortage and global warming due to their high efficiency (compared to combustion cycles) and the clean exhausts[11]. Fuel cells are continuous current generators that operate a combustion process without contacting directly the fuel and the oxidant species, typically producing similar amounts of heat and electric energy.

The most commonly used reagents are air on what is called cathode side (where the reduction of oxygen takes place) and pure hydrogen on anode side (where the hydrogen oxidation takes place); combination of the two generates an operating voltage of 0.5-0.8 volt per cell depending on the operating current value selected. The main product of reaction consists of water that is discharged together with the exhausts, preferentially from the cathode side, where it is formed. The fuel cells are always stacked in electrical series in order to have a generator with a proper voltage; stacks are built with a sequence of 50 to 400 single cells, depending on the application. For some power demanding applications several stacks are connected with each other in order to reach a power size of some hundreds of kW.

Perfluorosulfonic acid ionomers (PFSA) are known since the late Sixties, when the Nafion® ionomers where developed by the Du Pont company and employed as polymer electrolyte in a GE fuel cell designed for NASA spacecraft missions.

In more recent years, the growing interest related to cleaner energy production technologies has promoted the consideration and study of ionomers as proton-exchange membranes (PEMs) in fuel cells. PFSA are generally considered from the scientific community superior to other polymeric ionomers due to their high chemical resistance and high proton conductivity. Again, due to electrochemical stability requirements, perfluorinated materials have been preferred as the best candidates for satisfying the needs of the system. Fig. 4 shows the structure of the most common perfluorinated ionomers available in the literature.

Aquivion® PFSA is particularly interesting because the pendant side-chain which carries the functional ion-transporting group is the shortest of the list, wherefrom this ionomer is known as the short-side-chain (SSC) ionomer. Pretty recent literature shows that proton exchange membranes made with SSC ionomer impart higher power-generating capability in fuel cell[12,13]. The same ionomer can be used as binder for both fuel cell and electrolysis electrodes. The binder purpose is to keep physical integrity of the catalyst layer and thigh value of ionic conductivity of the electrode itself. The advantage of perfluorosulfonic materials compared to not-fluorinated competitors can be classified in:

1. superior chemical stability: fuel cell environment is extremely oxidative (especially when reactant humidity is kept low) and peroxide species are frequently detected in both anode and cathode side[14]. C-F bond is highly resistant to radical degradation, while the C-H bond is 'easily' degraded;
2. higher ionic conductivity: the sulphonic-acid group has intrinsically a strong acid character, but, because of the electronic attraction favoured by fluorine atoms in the backbone, a stronger acid character is measured when transiting from hydrogenated to fluorinated molecules. The direct consequence of a stronger acidic character is, mainly, higher ionic conductivity, advantage particularly exploited when dry reactants are used. This last feature is illustrated by Fig. 5, where the conductivity of a PFSA is compared to that of an aromatic ionomer as a function of relative humidity.

Conclusions

The technologies discussed in this paper are known to be sustainable, meaning that they can provide an energy system based on renewable sources, independent from fossil fuels. However, in a deeper analysis, the sustainability of an energy conversion process should contemplate other aspects, like the lifecycle (eco-profile) of the materials associated with the process, the impact of the required installations (volumetric, environmental), the nature of the energy source and the one of the produced energy. These aspects must be more and more taken into account in order to develop new energy technologies that are fully sustainable, from cradle to grave.

Solar-Impulse project, the plane that will go around the world powered by sun only, is a potent symbol of this societal evolution towards an energy system fully sustainable in the long run. New materials, like those discussed in this paper are transforming this ideal target into a journey made of real and achievable steps.

REFERENCES

[1]Renewable Energy and Efficiency Partnership, Glossary of terms in sustainable energy regulation, 2004, 8.

[2]General Assembly, United Nations General Assembly Resolution A/RES/65/151 16 February 2011, 1-3.

[3]http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index_en.htm

[4]E. Giannetti, in Materiali Polimerici Cristallini e Liquido Cristallini, XXI Convegno-scuola AIM, AIM (Ed.), Pisa, 1999, pag. 333.

[5]http://en.wikipedia.org/wiki/Building-integrated_photovoltaics

[6]J. Abusleme *et al.*, 23rd EUPVSEC Proc.: 4AV 3 52, Performances of Fluoropolymers in PV-Cells, 2008.

[7]GWypych, Handbook of Material Weathering, 4th Edition, ChemTec Publishing, Toronto, 2008.

[8]J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359.

[9]C. Pillot, The worldwide battery market 2011-2025, BATTERIES 2012, Nice, FRANCE, October 24-26, 2012.

[10]B. Smith *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 2005, **259**, 10.

[11]J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 2003.

[12]A. Ghielmi, *J. of Power Sources*, 2005, **145**(2), 108.

[13]V. Arcella *et al., Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7646.

[14]M. Danilczuk *et al., Macromolecules*, 2010, **43**(7), 3352.

[15]http://www.solarimpulse.com/

Fluoropolimeri per tecnologie energetiche sostenibili

Lo sviluppo di tecnologie energetiche sostenibili è una delle sfide più importanti della società moderna. Per vincere questa sfida l'industria chimica è chiamata a sviluppare nuovi materiali e nuovi processi capaci di rendere pienamente competitive tali tecnologie. In questo articolo sono mostrati tre esempi di polimeri fluorurati sviluppati appositamente per migliorare le prestazioni di alcune tecnologie nell'ambito energetico. Il primo esempio riguarda lo sviluppo di pannelli fotovoltaici flessibili, ottenuti sostituendo il vetro con un film polimerico fluorurato. Il secondo esempio è nell'ambito delle celle a combustibile, il cui cuore tecnologico è costituito da una membrana a scambio protonico perfluorurata. Il terzo, ed ultimo, esempio mostra il miglioramento di durata delle batterie al litio ottenuto grazie ad un polimero fluorurato usato nella stesura degli elettrodi. Alcuni di questi nuovi materiali sono usati a bordo del Solar-Impulse, un aereo in grado di volare alimentato unicamente da energia solare. Il Solar-Impulse, che farà il giro del mondo a fine 2015, è anche il simbolo di un futuro energetico sostenibile basato sull'energia del sole.

MARCO APOSTOLO

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS, R&D CENTER
BOLLATE (MI)

MARCO.APOSTOLO@SOLVAY.COM

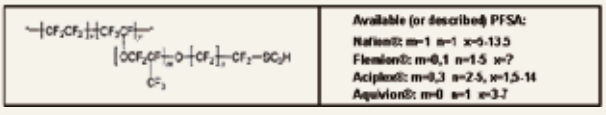


Fig. 4
Structure of PFSA ionomers

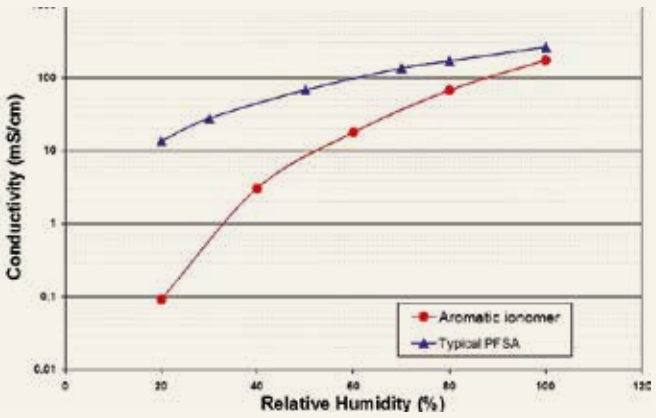


Fig. 5
Comparison between typical PFSA and hydrocarbon ionomer ionic conductivity as a function of relative humidity

17-19 Settembre 2014, FERRARAFIERE

Orario di apertura: **9.00 - 18.30**

REMTECH2014

REMEDIATION TECHNOLOGIES

8° Salone sulle Bonifiche dei Siti Contaminati e sulla Riqualificazione del Territorio

ORGANIZZATO DA

FERRARA FIERE CONGRESSI

BolognaFiere GROUP

SPONSOR + PARTNER

eni

saipem

Regione Emilia Romagna

SEZIONI SPECIALI

CoastEsonda 2014

INERTIA2014

EVENTI PARALLELI

I2SM International Symposium on Sediment Management

SUSTAINABLE REMEDIATION 2014

PATROCINI RICHIESTI

NICOLA ARMAROLI

ENERGIA PER IL XXI SECOLO: SFIDE E OPPORTUNITÀ PER LA CHIMICA

LO SFRUTTAMENTO DEI COMBUSTIBILI FOSSILI HA RESO POSSIBILE UN ENORME MIGLIORAMENTO DELLA QUALITÀ DELLA VITA IN ALCUNE REGIONI DEL MONDO. TUTTAVIA, QUEST'EPOCA D'ORO È DESTINATA A ESSERE UNA BREVE PARENTESI NELLA STORIA DELL'UMANITÀ. LA CHIMICA GIOCHERÀ UN RUOLO ESSENZIALE NELLA TRANSIZIONE A UNA CIVILTÀ ENERGETICAMENTE PIÙ EFFICIENTE E ALIMENTATA DALL'ENERGIA SOLARE

Lo scenario energetico attuale e la transizione alle rinnovabili

L'uso dei combustibili fossili è la causa principale dell'impressionante miglioramento della qualità della vita di milioni di persone nel corso degli ultimi cent'anni[1]. Attualmente, oltre l'80% dell'energia utilizzata dalla nostra civiltà proviene da queste risorse: non una grande differenza rispetto a cent'anni fa, quando la quota di combustibili fossili sul consumo primario era del 90% (principalmente carbone). Ogni anno estraiamo dal sottosuolo terrestre circa 100 Gt di carbonio fossile - petrolio, gas e carbone - e lo riversiamo in atmosfera come CO_2, una molecola molto stabile che rimane intatta per parecchi decenni, mentre l'atmosfera terrestre si rimescola completamente in circa un anno. Di conseguenza, la concentrazione di CO_2 è sostanzialmente identica su tutto il pianeta e recentemente ha raggiunto il valore di 400 ppm, il più alto degli ultimi 800 mila anni. La comunità scientifica internazionale è ormai unanime nel considerare l'aumento di CO_2 e di altri gas serra in atmosfera come la principale causa del surriscaldamento del pianeta[2].

Dopo la seconda guerra mondiale, il petrolio divenne la principale fonte di energia primaria. Tuttavia, negli ultimi trent'anni, il divario tra produzione di petrolio e scoperte di nuovi giacimenti si è allargato. In altre parole, è sempre più difficile soddisfare la crescente domanda con nuove scoperte. Alcuni geologi ritengono che il cosiddetto picco di produzione del petrolio *convenzionale* sia già stato raggiunto, e questa sarebbe la vera ragione dell'improvviso aumento del prezzo che è avvenuto agli inizi del 21° secolo[3]. In questo incerto contesto, lo sfruttamento di riserve di petrolio e gas "non convenzionali" - ad esempio petrolio/gas di scisto o sabbie bituminose - sta registrando un forte aumento in Nord America. Va però ricordato che questi nuovi approcci allo sfruttamento dei combustibili fossili sono molto più problematici dal punto di vista ambientale ed economico rispetto agli idrocarburi convenzionali. In particolare, il ritorno energetico a valle sull'investimento energetico (EROEI) è sostanzialmente inferiore[4].

Il breve quadro delineato sopra mostra che i tempi sono maturi per abbandonare progressivamente i combustibili fossili. Le risorse rimanenti dovrebbero essere principalmente investite per favorire una transizione non traumatica verso fonti e tecnologie alternative di produzione energetica, particolarmente quelle basate sull'energia solare[1]. Adottando un approccio semplice e pratico, possiamo affermare che lo sviluppo scientifico e tecnologico nel settore delle rinnovabili ha tre principali obiettivi: la produzione di elettricità, la produzione di combustibili, la diminuzione del consumo energetico nei Paesi ricchi e l'aumento dell'efficienza.

La produzione di elettricità da fonti rinnovabili è un argomento molto presente nel dibattito

scientifico contemporaneo e non sarà qui trattato. Tuttavia è importante sottolineare che, nel 2013, la capacità di impianti eolici (318 GW) e fotovoltaici (140 GW) installata a livello mondiale ha superato i 450 GW, dimostrando che la scala dei TW, che molti ritenevano inarrivabile, non è più fuori portata per due tecnologie che nell'anno 2000 erano, di fatto, ancora fuori dal mercato. Nel 2013, questi impianti hanno prodotto elettricità equivalente a circa 100 centrali convenzionali - ad esempio a carbone o nucleari - ciascuna da 1.000 MW. È importante sottolineare che nuovi materiali fotovoltaici stanno salendo alla ribalta; in particolare, sostanziali progressi di efficienza sono stati ottenuti recentemente con perovskiti a base piombo[5].

Nei paragrafi che seguono, saranno brevemente illustrati alcuni progressi nella ricerca sui combustibili solari e i dispositivi per illuminazione ad alta efficienza, con cenni su ricerche condotte nei nostri laboratori, nello studio di molecole, complessi metallici e sistemi supramolecolari.

Combustibili da fonti rinnovabili

Nonostante il dibattito sull'energia sia comunemente incentrato sulle tecnologie elettriche, circa tre quarti del consumo finale dei cittadini dei Paesi ricchi è ancora costituito da combustibili. Infatti, la quota principale dei nostri consumi energetici è connessa al riscaldamento degli edifici e all'uso di mezzi di trasporto. È auspicabile che la quota di combustibili diminuisca sempre più, a vantaggio del consumo elettrico, poiché le tecnologie rinnovabili più consolidate producono proprio elettricità[6]. Tuttavia, una quota di consumo di combustibili sarà sempre necessaria, a causa della loro comodità: se adeguatamente conservati, possono essere stoccati per un tempo sostanzialmente illimitato. Al contrario, l'elettricità è ineguagliabile a livello di comodità di trasporto e impiego, ma è molto più difficilmente immagazzinabile su vasta scala e per tempi lunghi[6].

Da miliardi di anni, in natura, l'energia solare viene convertita in biomassa vegetale tramite la fotosintesi clorofilliana. Attualmente il processo fotosintetico produce oltre 200 miliardi di tonnellate di nuova biomassa l'anno[1]. La filiera agroindustriale per la produzione di bioetanolo e biodiesel, da impiegare al posto di benzina e gasolio, è particolarmente sviluppata in Brasile e Stati Uniti, anche se è in fase di crisi. Tuttavia, non vi è alcuna possibilità di soddisfare il consumo energetico globale attuale tramite questi biocombustibili "di prima generazione" che utilizzano prodotti agricoli, a causa di una serie di limiti fisici e ambientali, in particolare disponibilità di suolo e acqua. Questo approccio potrà fornire in modo sostenibile solo una piccola frazione del mix energetico rinnovabile del futuro, in alcune zone limitate del pianeta[1].

La ricerca scientifica sta esplorando nuove strade per la produzione di combustibili solari: impianti di produzione di biocombustibili di seconda generazione, ottenuti cioè dalla parte non commestibile delle piante, stanno facendo il loro esordio a livello industriale[7]. D'altro canto, gli studi sulla fotosintesi artificiale - la terza generazione dei combustibili solari - hanno fatto notevoli progressi negli ultimi anni[1]. Questo processo rappresenta una delle più grandi sfide scientifiche contemporanee: trasformare molecole abbondanti e a basso contenuto energetico (H_2O, CO_2) in prodotti ad alto contenuto energetico (idrogeno, alcoli, idrocarburi) utilizzando la luce solare.

La costruzione di sistemi fotosintetici artificiali per la produzione di combustibili solari (per esempio la produzione di idrogeno a partire dall'acqua) può prendere a modello alcuni aspetti dell'organizzazione molecolare e supramolecolare degli organismi fotosintetici naturali. In pratica, l'assorbimento della luce solare deve generare una separazione di carica, che deve essere seguita da processi di trasporto di cariche positive e negative presso centri catalitici, nei quali avviene la produzione di idrogeno e di ossigeno. Un sistema fotosintetico artificiale dovrebbe quindi includere cinque componenti chimici fondamentali (Fig. 1): 1) un'antenna per la cattura della radiazione luminosa; 2) un centro di reazione nel quale avviene una separazione di carica; 3) un centro catalitico di riduzione e 4) un centro di ossidazione che fanno da interfaccia tra il sito di separazione di carica e i prodotti finali; infine, 5) una membrana che garantisca la separazione fisica dei due prodotti[1].

Gli studi sulla fotosintesi artificiale avevano conosciuto un grande sviluppo negli anni Settanta, a seguito del primo shock petrolifero. In seguito, per circa trent'anni, il tema cadde quasi nell'oblio, per riprendere vigore agli inizi del 21° secolo, quando il prezzo del petrolio si è stabilizzato sopra i 100 dollari al barile, rendendo inderogabile la ricerca di fonti energetiche alternative. Nel corso di questi ultimi anni è stata svolta una grande mole di studio su sistemi fotosintetici artificiali e, ancor più, su singoli componenti individuali indicati sopra, per valutarne la possibile combinazione in dispositivi integrati per la produzione di combustibili solari. In questo contesto, il nostro gruppo di ricerca ha effettuato studi su sistemi di raccolta di energia luminosa e di separazione di carica focalizzandosi, tra gli altri, su quelli contenenti

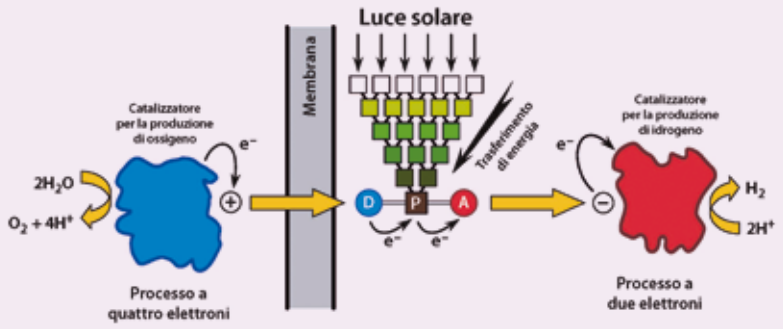


Fig. 1
I componenti fondamentali di un sistema fotosintetico artificiale che realizza la scissione dell'acqua mediante luce solare, v. testo. Adattato da [1]

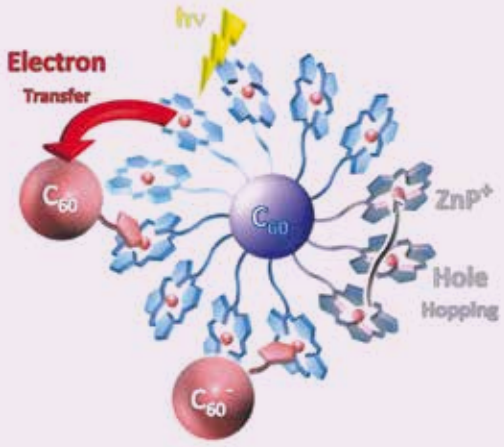


Fig. 2
Rappresentazione schematica di un sistema supramolecolare autoassemblato, costituito da 12 unità porfiriniche e due tipi diversi di fullerene, nel quale avvengono alcuni processi fondamentali della fotosintesi artificiale: raccolta dell'energia luminosa, separazione di carica, *hole hopping*

	Mtep/nazione	Tep/pers
Canada	329	9,4
USA	2.265	7,3
EU	1.760	3,5
Regno Unito	204	3,2
Italia	163	2,7
MONDO 2050 Abitanti: 9 miliardi	**25.200**	**2,8**
Cina	2.735	2,0
MONDO 2012 Abitanti: 7,1 miliardi	**12.480**	**1,8**
Brasile	275	1,4
India	564	0,5
Etiopia	3	0,03

Tab. 1
Consumo energetico primario nazionale e pro capite in alcuni stati del mondo nel 2012. I valori sono confrontati con quelli mondiali del 2012 e quelli stimati per il 2050, ipotizzando una popolazione di 9 miliardi di persone e un consumo primario pro capite "di giustizia" di 2,8 tonnellate equivalenti di petrolio (tep) a testa l'anno. Dati elaborati da fonte Eurostat e BP, anno 2013

fullereni C_{60}, che sono molecole caratterizzate da eccezionali proprietà elettroniche e strutturali, che li rendono componenti ideali per sistemi azionati dalla luce: forte carattere elettron-accettore, grande stabilità termica e fotochimica, una varietà di segnali spettroscopici ed ottici intensi e altamente diagnostici[8].

In questi anni abbiamo studiato numerosi sistemi multicromoforici in cui il fullerene è giustapposto a molecole organiche e composti di coordinazione, ma anche sistemi dendrimerici in cui sono presenti numerose unità fullereniche con una specifica geometria strutturale. In molti casi abbiamo evidenziato processi di trasferimento energetico fotoindotto altamente direzionali, con generazione di stati a separazione di carica a vita relativamente lunga, sino alla scala dei microsecondi[8]. L'ultimo esempio, in ordine di tempo, è rappresentato in maniera schematica in Fig. 2. Si tratta di un sistema supramolecolare costituito da un fullerene esafunzionalizzato cui sono attaccate 12 unità di zinco porfirina[9]. A questo sistema possono legarsi in maniera non covalente fullereni monofunzionalizzati con un'unità piridinica, in grado di attaccarsi allo ione zinco delle unità porfiriniche. Questo sistema racchiude in sé (i) un fullerene centrale che agisce unicamente come supporto strutturale, non avendo alcuna interazione elettronica significativa con gli altri componenti, a causa delle peculiari caratteristiche elettroniche dei C_{60} esasostituiti; (ii) un gruppo di 12 porfirine che assorbono intensamente la luce solare agendo, al contempo, da donatori di elettroni; (iii) fullereni monosostituiti che servono da accettori di elettroni. In solvente polare (benzonitrile), il sistema presenta uno stato a separazione di carica che vive 300 ns, un valore eccezionalmente lungo, a causa del processo di delocalizzazione della carica positiva (*hole hopping*), favorito dalla particolare disposizione delle unità porfiriniche. Il sistema, essendo autoassemblato e molto robusto, costituisce un modello sintetico avanzato di un sistema antenna-separazione di carica[9].

Efficienza e diminuzione dei consumi: illuminazione

La bulimia energetica non accresce il benessere delle persone ma tende a peggiorarlo: ai livelli attuali di efficienza, è dimostrabile che un consumo medio primario annuale attorno a 2,8 toe/persona è la barriera che separa una qualità di vita eccellente dallo spreco insensato[1]. Questo significa che, nel 2050, quando la popolazione mondiale avrà raggiunto i 9 miliardi, dovremo raddoppiare il consumo mondiale attuale per dare dignità energetica a tutti (Tab. 1). La tabella mostra anche che, nella maggior parte dei Paesi ricchi, il consumo è inutilmente eccessivo: non a caso, l'Unione Europea si è posta l'obiettivo di ridurre i consumi energetici del 20%, un esempio che, prima o poi, altri dovranno seguire, specie in Nord America. Esistono poi molti Paesi che dovranno alzare sensibilmente i loro consumi per poter uscire dalla povertà e altri come l'Italia (grazie anche a condizioni climatiche favorevoli) che sono già a livello ottimale.

La riduzione dei consumi dovrà andare in parallelo con un aumento dell'efficienza energetica[10]. Un settore nel quale sono stati fatti grandi progressi in questa direzione è quello dell'illuminazione. Le lampade a filamento, che convertono energia primaria in luce con un'efficienza inferiore all'1%, sono state bandite per legge. Nel frattempo, si diffondono sempre più le sorgenti puntiformi a LED inorganici.

Un settore che sta uscendo in questi mesi dai laboratori di ricerca per entrare sul mercato è invece quello delle sorgenti diffuse piatte a OLED: una tecnologia di fascia economica ancora molto alta, a causa dell'elevato costo dei processi di deposizione dei numerosi strati che garantiscono l'iniezione bilanciata delle cariche per generare l'elettroluminescenza[11]. Questa limitazione ha stimolato la ricerca di dispositivi di più facile fabbricazione, potenzialmente più economici e sostenibili. Tra questi spiccano i LEC (Light-emitting

Electrochemical Cells), che consistono di uno o due strati di materiali foto- ed elettroattivi (negli OLED possono essere oltre 10)[12]. Gli emettitori nei LEC sono tipicamente composti di coordinazione caratterizzati da luminescenza di tripletto (fosforescenza); i più utilizzati sono complessi monocationici di Ir(III), con due leganti ciclometallanti negativi e un legante ancillare neutro (solitamente bipiridine o fenantroline sostituite)[12].

I complessi di Ir(III) sono caratterizzati da una straordinaria modulabilità del colore di emissione lungo tutto lo spettro visibile, attraverso modifiche dei leganti. Il principio è semplice ed è basato sul fatto che l'orbitale occupato più alto (HOMO) di questi complessi è prevalentemente localizzato sui leganti ciclometallanti, mentre il LUMO è centrato sul legante ancillare (Fig. 3). Per spostare l'emissione verso il blu si stabilizza HOMO e destabilizza LUMO, mentre si opera in maniera opposta per spostarsi verso il rosso, attraverso sostituzioni mirate sui leganti. In questi anni, nei nostri laboratori, abbiamo studiato numerosi complessi di Ir(III) che emettono nel blu, studiando in dettaglio le loro proprietà fotofisiche e proponendo linee guide per la progettazione razionale di complessi che siano emettitori stabili allo stato solido[13,14].

Nonostante i complessi di iridio abbiano elevata stabilità e versatilità, il loro utilizzo su vasta scala come materiali luminescenti per nuove sorgenti di illuminazione presenta un limite non ignorabile: l'iridio è l'elemento più raro sulla costa terrestre, nonché uno dei più costosi. Risulta quindi molto importante la ricerca di materiali alternativi, basati su metalli meno costosi e più abbondanti. A questo riguardo, abbiamo concentrato la nostra attenzione su complessi di Cu(I) di formula generale

$[Cu(N\hat{}N)_2]^+$[15]
$[Cu(P\hat{}P)_2]^+$[16]
$[Cu(N\hat{}N)(P\hat{}P)]^+$[17]

dove N^N denota un legante bisimminico, tipicamente una fenantrolina sostituita, mentre P^P indica un legante di tipo fosfinico. Gli emettitori migliori risultano essere i complessi eterolettici. In questo settore di indagine, abbiamo anche dimostrato che è possibile ottenere complessi cationici molto stabili con leganti P^N, che presentano intense emissioni nella regione del verde allo stato solido[18].

Infine, abbiamo messo a punto e studiato materiali ibridi composti da nanotubi di carbonio e complessi luminescenti di Eu(III), collocati sia esternamente che internamente alla nanostruttura[19].

La varietà degli approcci che abbiamo applicato dimostra che c'è ancora molto da scoprire nel campo degli emettitori stabili di potenziale interesse per sorgenti luminose elettroluminescenti ad alta efficienza energetica.

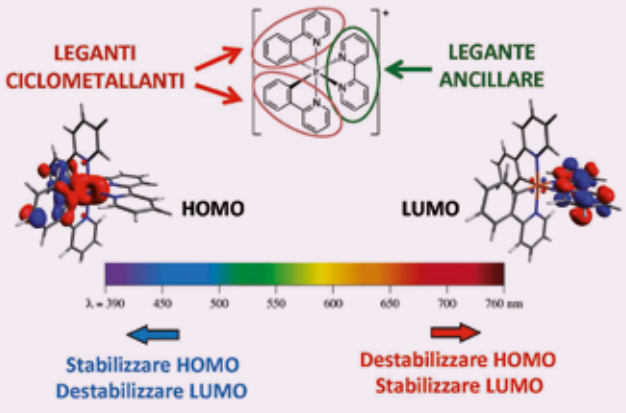


Fig. 3

Strategia di modulazione del colore della luminescenza in complessi monocationici di Ir(III) con due leganti anionici ciclometallanti (fenilpiridine) e un legante ancillare neutro (bipiridina). Il gap *homo-lumo* è allargato (blue-shift) o ristretto (red-shift) inserendo opportuni sostituenti su entrambi i tipi di leganti

Conclusioni

L'umanità ha affrontato con successo nel passato grandi sfide tecnologiche. Tuttavia non dobbiamo illuderci: esiste sempre un limite fisico alla nostra possibilità di azione. Infatti, se da un lato il flusso di energia solare che arriva sulla Terra è enormemente superiore ai fabbisogni dell'umanità, limitate sono le risorse materiali e minerarie per fabbricare i dispositivi di conversione o di impiego efficiente, che spesso utilizzano elementi chimici rari e considerati ormai critici[20].

La transizione energetica è la più grande sfida scientifica e tecnologica che l'umanità abbia mai intrapreso e, in questo lungo percorso, la chimica giocherà un ruolo chiave. La produzione di energia da fonte solare, la fabbricazione di dispositivi ad alta efficienza energetica, la conversione e lo stoccaggio di elettricità e idrogeno, la sostituzione di elementi rari nelle apparecchiature, passano attraverso nuovi materiali, sistemi e processi. Non è troppo azzardato fare una previsione: ci attendono anni molto promettenti per la scienza e le tecnologie chimiche nel settore energetico.

BIBLIOGRAFIA

[1]N. Armaroli, V. Balzani, Energy for a Sustainable World - From the Oil Age to a Sun Powered Future, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

[2]IPCC, Fourth Assessment Report: Climate Change 2013, United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.

[3]R.G. Miller, S.R. Sorrell, *Philos. T. R. Soc. A,* 2014, **372**, 20130179.

[4]A.T. Dale, V. Khanna *et al., Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 5459.

[5]G. Hodes, *Science*, 2013, **342**, 317.

[6]N. Armaroli, V. Balzani, *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3193.

[7]M.M. Bomgardner, *Chem. Eng. News*, 2013, **91** (Jan 28), 20.

[8]G. Accorsi, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1385.

[9]K. Yoosaf, J. Iehl *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2014, **20**, 223.

[10]N. Armaroli, V. Balzani *et al.*, Powering Planet Earth - Energy Solutions for the Future, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
[11]J. Wang, F. Zhang *et al., J. Photochem. Photobiol. C*, 2013, **17**, 69.
[12]R.D. Costa, E. Orti *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8178.
[13]R.D. Costa, F. Monti *et al., Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7229.
[14]N.M. Shavaleev, F. Monti *et al., Organometallics*, 2012, **31**, 6288.
[15]G. Accorsi, N. Armaroli *et al., Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 164.
[16]A. Kaeser, O. Moudam *et al., Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1345.
[17]A. Barbieri, G. Accorsi *et al., Chem. Commun.*, 2008, 2185.
[18]J.-J. Cid, J. Mohanraj *et al., Chem. Commun.*, 2013, **49**, 859.
[19]J. Mohanraj, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 767.
[20]B.K. Reck, T.E. Graedel, *Science*, 2012, **337**, 690.

Energy for the 21st Century: Challenges and Opportunities for Chemistry

The intensive use of fossil fuels has enabled an unprecedented improvement of the quality of life during the last 100 years, but this golden age is poised to end within the present century. Chemistry will play a prominent role in the transition to an energy-efficient and solar-powered civilization. Examples of supramolecular systems and metal complexes studied in our laboratory, which are of interest in the area of materials for solar energy conversion and efficient lighting technologies are briefly presented.

NICOLA ARMAROLI

ISTITUTO PER LA SINTESI ORGANICA E LA FOTOREATTIVITÀ

CNR-BOLOGNA

NICOLA.ARMAROLI@ISOF.CNR.IT

Competenza e affidabilità
per le vostre misure e analisi di processo

FLEXIM

Misura di portata acidi: solforico, cloridrico, fluoridrico, senza contatto quindi semplice da installare ed assolutamente sicura

Misura di portata e controllo perdite in grandi condotte per il greggio, combustibili liquidi, acqua, prodotti chimici

Controllo portate acqua di mare e salamoie anche in tubazioni in fibra di vetro, GRP, PVC ed altri materiali particolari

Misure di portata ad ultrasuoni
Misure di portata per liquidi e gas dall'esterno della tubazione in versione portatile o fissa

Ital Control Meters
STRUMENTAZIONE INDUSTRIALE

Strumentazione
e sistemi per controlli
di processo

Ital Control Meters srl | Via della Valle 67 | 20841 Carate Brianza, MB
Tel. 0362-805.200 r.a. | Fax 0362-805.201 | info@italcontrol.it

www.italcontrol.it

L'efficienza energetica che serve all'industria farmaceutica.

Le fasi produttive dell'industria farmaceutica sono caratterizzate dalla necessità di disporre in forma massiccia e continuativa di vapore, acqua calda e acqua fredda 24 ore su 24. La cogenerazione rappresenta la risposta migliore alla domanda combinata di elettricità e di calore. AB è in grado di offrire soluzioni "chiavi in mano" competitive nelle prestazioni, modulari nella potenza e personalizzate nelle formule di service: un unico interlocutore, per avere tutto quanto la cogenerazione sa dare.

AB. IL PRIMO GRUPPO MONDIALE SPECIALISTA IN COGENERAZIONE.

AB
COGENERATION WORLD

www.gruppoab.com

MAURO SASSI - SARA MATTIELLO - PAOLO BRAZZO - LUCA BEVERINA

CONCENTRATORI LUMINESCENTI PER BUILDING INTEGRATED PHOTOVOLTAICS

I CONCENTRATORI SOLARI LUMINESCENTI - LASTRE DI MATERIALE AD ELEVATO INDICE DI RIFRAZIONE DROGATE CON MATERIALI LUMINESCENTI - CONSENTONO UN MIGLIOR SFRUTTAMENTO DELLE ATTUALI TECNOLOGIE FOTOVOLTAICHE. MATERIALI LUMINESCENTI INNOVATIVI OFFRONO PROSPETTIVE PER UNO SFRUTTAMENTO SU LARGA SCALA

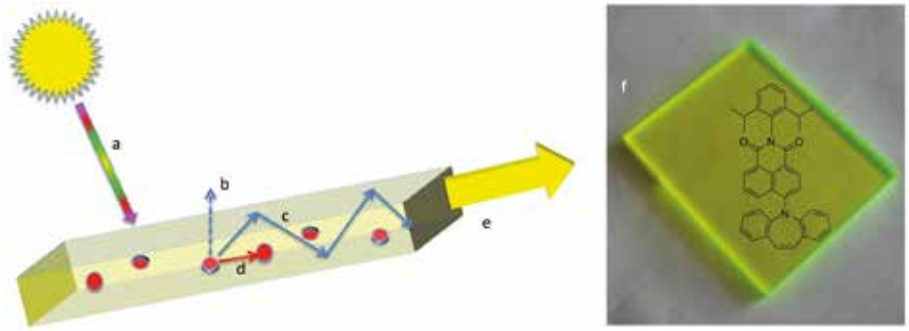
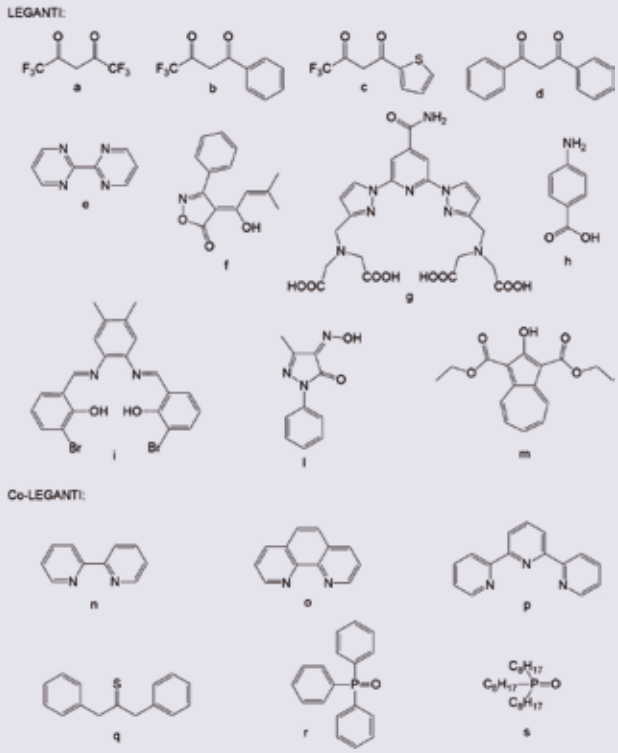


Fig. 1
Principio di funzionamento di un concentratore luminescente: (a) la radiazione solare illumina la lastra e viene assorbita dal luminoforo; la luce riemessa viene in parte (b) ridistribuita nell'ambiente e in parte (c) viene convogliata ai bordi per riflessione totale; parte della luce può essere riassorbita (d) dal luminoforo stesso; la luce guidata ai bordi viene riemessa, concentrata, (e) dai bordi per poter essere convertita in energia elettrica

L'energia solare ha un potenziale enorme. In poco più di un'ora, il sole convoglia sulla superficie terrestre una quantità di energia sufficiente a soddisfare le richieste energetiche del pianeta per un anno. Nonostante i notevolissimi progressi degli ultimi vent'anni, questo potenziale è tuttavia ben lontano dall'essere completamente sfruttato. La tecnologia fotovoltaica attuale, contrariamente alle ottimistiche previsioni degli anni Settanta/Ottanta, è infatti ancora relativamente poco efficiente e, allo stesso tempo, troppo costosa per rendere questo tipo di fonte rinnovabile realmente competitiva rispetto ai combustibili fossili. Uno dei reali motivi della forte espansione del fotovoltaico, particolarmente in Italia, negli ultimi anni è stata la decisione strategica di incentivarlo in modo sostanziale, diminuendo fortemente i costi reali che utenti e imprenditori avrebbero dovuto sostenere.

Esistono due principali strategie per ridurre il costo dell'energia prodotta tramite fotovoltaico: lo sviluppo di materiali alternativi al silicio per la produzione di moduli a basso costo (celle a film sottile, celle a base organica, celle elettrochimiche a base ibrida organica/inorganica e, recentemente, celle a base di perovskite infiltrate) e le strategie di concentrazione. Queste ultime non si fondano sullo studio di materiali convertitori alternativi a quelli attualmente impiegati nella produzione di massa di pannelli fotovoltaici, ma sulla diminuzione, a parità di potenza elettrica prodotta, dell'area attiva di dispositivo necessaria. La tecnologia



Schema 1

Esempi di chelanti e co-leganti di lantanidi:
a) esafluoroacetilacetone,
b) 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butandione,
c) 2-tenoiltrifluoroacetone,
d) 1,3-difenil-1,3-propandione,
e) 2,2'-bipirimidina,
f) 4(1-idrossi-3-metilbut-2-enil)-3-fenilisossazol-5(4H)-one,
g) N,N'-((4-(amminocarbonil)-2,6-piridinediil)bis(1H-pirazol-1,3-diilmetilene))bis(N-(carbossimetil)-(9CI))-glicina,
h) acido 4-amminobenzoico,
i) 2,2'-((4,5-dimetil-1,2-fenilene) bis(nitrilometilidine))bis(6-bromo-fenolo),
l) 3-metil-1-fenil-4-ossim-1H-pirazol-4,5-dione,
m) acido 2-idrossi-1,3-dietilestere-1,3-azulenedicarbossilico,
n) 2,2'-bipiridina,
o) 1,10-fenantrolina,
p) 2,2':6',2''-terpiridina,
q) 1,3-difenil-2-propantione,
r) trifenilfosfinossido,
s) triottilfosfinossido

di concentrazione più comune è quella ottica e prevede l'utilizzo di specchi in grado di concentrare e focalizzare la radiazione solare incidente su una vasta area, convogliandola su piccoli pannelli ad elevata efficienza (le cosiddette celle a multigiunzione, le cui efficienze possono superare il 40%). Benché appropriata per la produzione di massa, questo tipo di tecnologia è poco applicabile al caso delle reti distribuite. La corretta focalizzazione della radiazione solare necessita infatti di complessi e costosi sistemi di rotazione degli specchi, che ne permettano il costante allineamento rispetto alla posizione del sole durante il giorno e al variare delle stagioni. Inoltre, l'integrazione di questo tipo di installazioni in un ambiente urbano è sicuramente problematica.

I concentratori luminescenti sono dispositivi alternativi che svolgono un'azione concettualmente simile a quella dei concentratori ottici classici, basandosi però su una strategia molto differente[1]. Nella sua declinazione più semplice, un concentratore luminescente è costituito da una lastra di un materiale lavorabile a qualità ottica (vetro o un opportuno polimero) ed avente indice rifrazione superiore a quello dell'aria. Le caratteristiche ottiche della lastra vengono modificate incorporandovi un colorante luminescente in grado di assorbire efficientemente la radiazione solare incidente e di emetterla, a lunghezze d'onda superiori, all'interno della stessa.

A questo punto, per effetto della differenza di indice di rifrazione tra la lastra stessa e l'aria, una parte della radiazione emessa viene convogliata verso i bordi a seguito del fenomeno della riflessione totale. Il fenomeno alla base di questo comportamento è lo stesso che determina il comportamento delle fibre ottiche; un concentratore luminescente ideale è infatti assimilabile ad una fibra ottica planare. Più alta è la differenza di indice di rifrazione, maggiore è la frazione di luce che viene guidata e concentrata verso i bordi della lastra.

Nel complesso quindi il dispositivo si comporta come una lente; è infatti in grado di assorbire luce dall'ambiente circostante, indipendentemente dal fatto che si tratti di luce diffusa o diretta, concentrandola presso i propri bordi, dove è possibile disporre celle solari standard in grado di convertirla in energia elettrica. Questa strategia ha due principali vantaggi: un forte risparmio sull'area attiva di dispositivi fotovoltaici necessaria (la lastra assorbe tutta la luce incidente sulla sua area esposta ma le celle fotovoltaiche devono corrispondere solo all'area dei bordi) e la capacità di rendere le normali celle al silicio operative anche in condizioni di illuminazione diffusa, quali alba, tramonto o cielo coperto. I normali pannelli fotovoltaici, infatti, sono in grado di sfruttare solo la luce solare diretta al di sopra di una certa intensità di soglia al di sotto della quale l'efficienza crolla (per esempio, condizioni di cielo coperto). Non ultimo vantaggio di questa classe di dispositivi è la loro diretta integrabilità in edifici (la cosiddetta *building integrated photovoltaics*). Un concentratore può essere infatti considerato sia un elemento strutturale, come una finestra o un divisorio, sia un elemento decorativo; ma è allo stesso tempo un dispositivo attivo in grado di produrre energia. In tutte le applicazioni proposte, il reale elemento in grado di convertire la luce in energia elettrica è integrato nel telaio del pannello stesso e quindi non visibile (Fig. 1).

Il concetto dei concentratori solari luminescenti (LSC) è stato originariamente proposto negli anni Settanta e intensamente studiato negli anni Ottanta per essere poi sostanzialmente abbandonato sino a quando, negli ultimi anni, corposi sviluppi nel campo dei materiali luminescenti impiegati ne hanno determinato un ritorno al centro dell'interesse delle energie rinnovabili[2]. Il principale limite della tecnologia descritta è infatti determinato dall'elevata probabilità di riassorbimento della luminescenza emessa. La quasi totalità dei materiali luminescenti è caratterizzata da una certa sovrapposizione tra le proprie bande di assorbimento e di emissione. Questa caratteristica, unitamente a una resa quantica di luminescenza non unitaria, comporta la perdita di una significativa porzione della luce riemessa e di fatto limita l'area attiva utile di questi dispositivi a circa 100-400 cm^2, a seconda dei luminofori impiegati. Recentemente, ricercatori del MIT hanno dimostrato che la realizzazione di dispositivi multistrato permette di ridurre sostanzialmente l'incidenza del fenomeno migliorando le prestazioni. Tuttavia, queste modifiche alla geometria del dispositivo, si ripercuotono negativamente sia sulla

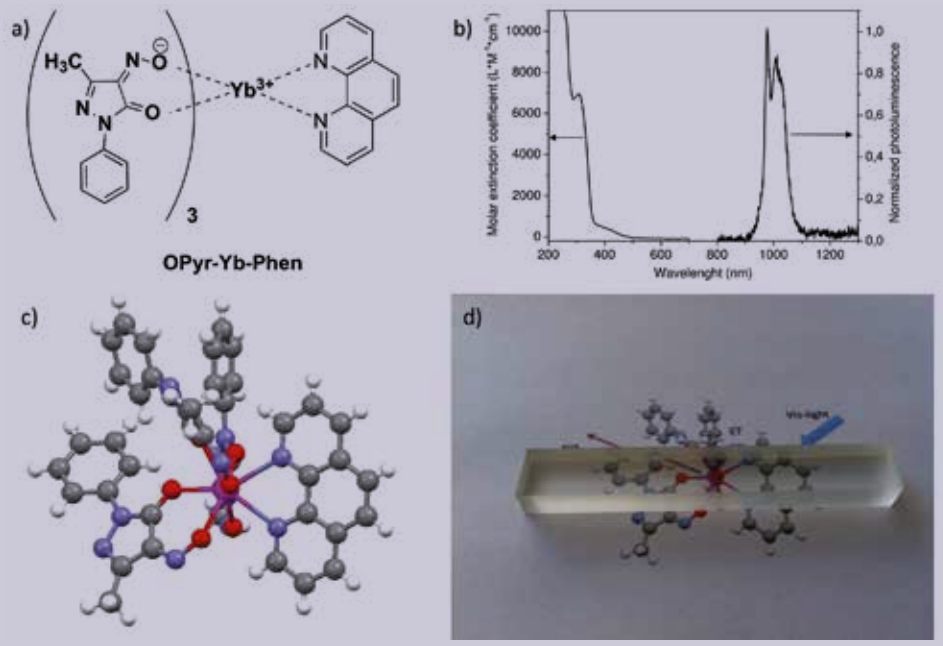


Fig. 2
a) Chelato di itterbio a chelante pirazolonico e co-legante fenantrolico; b) spettri di assorbimento ed emissione del legante e c) sua struttura a raggi X; d) dimostratore di concentratore incolore a base PMMA contenente il derivato OPyr-Yb-Phen

complessità del processo di produzione sia sul suo costo complessivo. I concentratori a singolo strato restano comunque la soluzione tecnologicamente più appetibile.
I materiali luminescenti applicabili in questo contesto si distinguono in tre principali famiglie: coloranti organici, chelati di lantanidi e nanocristalli colloidali a semiconduttori[3]. In dipendenza del luminoforo selezionato, è possibile ottenere due tipi distinti di LSC: le finestre concentratrici, essenzialmente incolori, e i pannelli concentratori che, al contrario, sono fortemente colorati e tendenzialmente poco trasmissivi. Le finestre concentratrici sono basate su efficaci assorbitori UV aventi intensa luminescenza nell'infrarosso. Dato che assorbimento ed emissione sono al di fuori dello spettro visibile, questi pannelli sono trasparenti ed incolori e possono sostituire i vetri delle finestre di un edificio. Le celle fotovoltaiche possono essere disposte nell'intelaiatura della finestra e solo in corrispondenza della cornice del pannello, con elevati benefici dal punto di vista dei costi e dell'impatto estetico complessivo. Al contrario, i pannelli concentratori contengono uno o più materiali luminescenti in grado di assorbire la porzione più ampia possibile dello spettro solare e di convertirlo in radiazione infrarossa guidata alla cornice. Questi concentratori fortemente colorati possono comunque essere integrati in edifici, ad esempio come elementi decorativi.

Finestre concentratrici

I chelati di lantanidi, in particolar modo quelli a base di itterbio, sono con ogni probabilità gli unici materiali in grado di soddisfare il particolarissimo requisito di assorbire nell'ultravioletto ed emettere nel vicino infrarosso. Questa separazione spettrale è resa possibile dal cosiddetto effetto antenna: l'assorbimento è svolto dalle molecole organiche chelanti, le quali trasferiscono l'energia al lantanide, che a sua volta emette la radiazione per luminescenza. Dal momento che i lantanidi, essendo elementi del blocco f, presentano transizioni per lo più proibite dalla regola di selezione di Laporte, il loro contributo complessivo all'assorbimento del chelato è del tutto trascurabile. Accoppiando al lantanide nello stato di ione Ln^{3+} una molecola il cui livello di tripletto eccitato giaccia in corrispondenza del livello emissivo dell'atomo e il cui singoletto eccitato giaccia poco al di sopra del tripletto, si verifica il trasferimento dell'energia assorbita dalla molecola allo ione metallico attraverso un meccanismo tipo FRET (Förster Resonant Energy Transfer). In questo modo è possibile ottenere sia un buon assorbimento, in virtù degli elevati coefficienti di assorbimento delle molecole organiche, sia una buona emissione, grazie all'intrinseca elevata efficienza nativa del lantanide.
La differenza di energia tra il livello di singoletto eccitato del legante e il livello emissivo del lantanide si traduce in un'ampia separazione spettrale tra assorbimento ed emissione, con conseguente eliminazione delle perdite dovute al riassorbimento.
Dal punto di vista del design strutturale, la scelta di opportuni leganti per questo tipo di applicazione deve tenere conto delle peculiari caratteristiche chimiche dei lantanidi. Gli ioni Ln^{3+} sono classificati come acidi duri, pertanto sono chelati bene da basi dure, ossia da centri ossigeno carichi negativamente: come leganti più comuni si trovano quindi i carbossilati e i β-dichetonati. Dal momento che i lantanidi hanno raggi ionici piuttosto elevati (compresi

tra 98 e 116 pm), presentano un numero di coordinazione pari a 8 o 9, tuttavia raramente si dispone di leganti in grado di dare questo numero di legami. Onde evitare che nella prima sfera di coordinazione si inseriscano molecole d'acqua (la cui presenza ha effetti deleteri sulla luminescenza dello ione), si accostano ai chelanti carichi negativamente, dei co-leganti neutri (sia ossigenati sia azotati) in grado di saturare completamente i siti di coordinazione disponibili. Lo Schema 1 riporta alcuni esempi di chelanti a base ossigeno per lantanidi.

Al momento le efficienze di conversione migliori sono state osservate per gli ioni dell'europio e del terbio, che hanno il massimo di emissione rispettivamente nel rosso e nel verde. Questo tipo di chelati ha trovato applicazioni sia in imaging biologico sia in dispositivi organici emettitori di luce (OLED). Il nostro gruppo di ricerca, grazie a un generoso contributo della Fondazione Cariplo, sta attualmente studiando chelati a base di itterbio, un lantanide avente massimo di emissione a 980 nm, quali materiali di elezione per la realizzazione di finestre concentratrici. Tali leganti sono infatti in grado di assorbire la porzione UVB dello spettro solare (l'UVA viene filtrato dalla matrice utilizzata), riemettendola in una regione spettrale al di fuori del visibile ma ancora utile come input per celle convenzionali al silicio, il cui gap di banda è pari a 1,1 eV (1130 nm circa)[4]. Le efficienze di conversione di questo tipo di chelati, teoricamente molto elevate, risultano al momento modeste a causa della incompatibilità tra gli stati eccitati di ioni itterbio e la presenza di oscillatori infrarossi ad alta frequenza (il secondo ordine delle vibrazioni di legami OH, NH, CH, SH). Idealmente, sia il chelato sia la matrice in cui questo viene incorporato per realizzare il concentratore dovrebbero essere perfluorurate e rigorosamente idrofobe, il che rappresenta una sfida tecnologica molto rilevante. La Fig. 2 mostra un dimostratore di concentratore ottenuto a partire da un legante non perfluorurato in matrice di polimetilmetacrilato (PMMA) la cui efficienza di conversione complessiva è dell'ordine del 2,3%, un valore comunque elevato rispetto ad analoghi derivati non perfluorurati. Ancorché caratterizzati da efficienze così modeste, i concentratori a base di lantanidi sono comunque considerati promettenti grazie alla completa assenza di fenomeni di riassorbimento.

Pannelli concentratori

La ricerca condotta presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università Milano-Bicocca, ha altresì permesso di ottenere rilevanti risultati anche nel campo dei pannelli concentratori, sia a base di fluorofori organici standard (lo Schema 2 riporta una selezione delle varie classi di cromofori proposti per questo tipo di applicazione), sia a base di *quantum dots* colloidali di tipo *core-shell* specificatamente progettati per questo tipo di applicazione. In entrambi i casi è stato possibile sia ottenere materiali luminescenti ad elevate prestazioni, sia produrre dei dimostratori di pannelli concentratori a base PMMA per polimerizzazione diretta in massa di una soluzione di materiale luminescente nel monomero prescelto.

Per quel che riguarda i fluorofori organici, abbiamo focalizzato la nostra attenzione sui derivati perilenmono- e diimmidici. La scelta è stata dettata dall'estrema efficienza di luminescenza ed elevatissima inerzia chimica di questo tipo di materiali. In particolare, ci siamo dedicati alla sintesi di derivati monoimmidici donatore-accettore in grado di mitigare significativamente la sovrapposizione tra assorbimento ed emissione che al contrario caratterizza i corrispondenti derivati diimmidici[5]. La Fig. 3 mostra un dimostratore di concentratore a base perilenmonoimmidica sotto illuminazione da parte di un simulatore solare standard AM 1.5. Si noti l'estrema

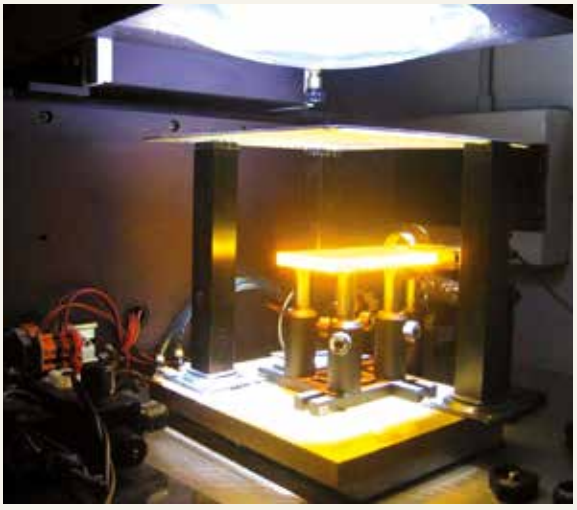
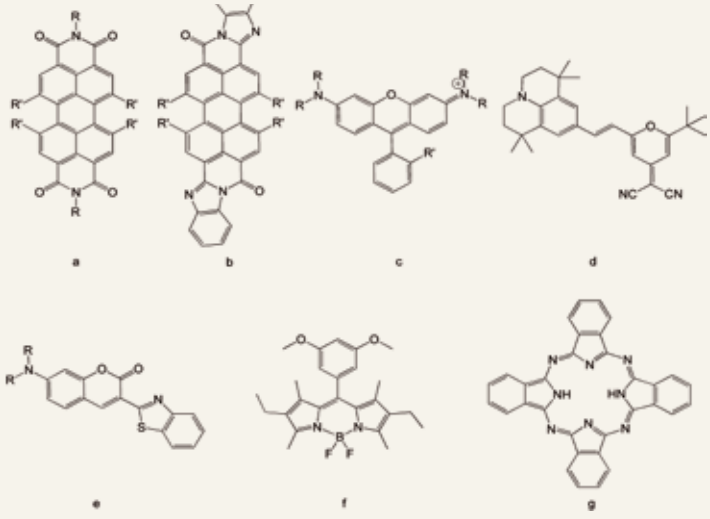


Fig. 3
Dimostratore di concentratore luminescente sotto illuminazione di simulatore solare AM 1.5



Schema 2
Classi di derivati luminescenti utilizzabili in concentratori luminescenti: a) perilenediimmidi, b) perilenebisimidazoli, c) rodammine, d) *dye lasers*, e) cumarine, f) BODIPY, g) ftalocianine

concentrazione della luminescenza riemessa in corrispondenza dei bordi della lastra.
Da ultimo, abbiamo avviato un'attività esplorativa relativa all'utilizzo di *quantum dots core-shell* luminescenti quali droganti attivi delle lastre. La peculiare separazione spettrale che caratterizza questi derivati è una diretta conseguenza della loro struttura. Nella quasi totalità dei *quantum dots core-shell* descritti in letteratura, la presenza della *shell* è unicamente votata all'incremento della resa di luminescenza complessiva, risultata possibile impendendo che l'eccitazione ottica localizzata nel *core* sia in grado di raggiungere i siti difettivi, presenti prevalentemente alla superficie del nanocristallo. Nel caso dei nanocristalli *core-shell* giganti, sintetizzati presso i Los Alamos National Laboratories nel gruppo del prof. Klimov e selezionati e completamente caratterizzati dal dott. Sergio Brovelli del Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università Milano-Bicocca, l'elemento assorbitivo è la spessa *shell* a alto *gap* ottico di solfuro di cadmio, la quale trasferisce la propria eccitazione al *core* di seleniuro di cadmio (Fig. 4). Esattamente come nel caso dei chelati di lantanidi, il materiale che assorbe la luce e quello che la riemette sono distinti, rendendo quindi possibile una separazione fra spettro di assorbimento ed emissione essenzialmente completa[6].
Prevediamo che questo tipo di approccio possa completamente rivoluzionare il campo dei concentratori luminescenti. A differenza dei chelati di lantanidi, i nanocristalli giganti *core-shell* possono essere ingegnerizzati in modo da estendere il loro assorbimento ad una porzione significativa dello spettro visibile, pur mantenendo un'essenziale separazione spettrale tra emissione ed assorbimento. Infatti, in un nanocristallo il *gap* ottico può essere controllato entro ampi limiti tramite il controllo delle dimensioni: più il dominio è piccolo più il suo assorbimento sarà spostato verso il rosso. Il controllo delle dimensioni relative di *core* e *shell* di questo tipo di sistemi, unitamente al ricorso ad un opportuno drogaggio, può quindi permettere di ottenere *shell* esterne assorbitive e *core* interni emissivi in una larga parte dello spettro visibile e vicino infrarosso.
Il futuro dei concentratori luminescenti è brillante e guarda decisamente alle nanotecnologie.

BIBLIOGRAFIA

[1]M.G. Debije, P.P.C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 12.
[2]W.G.J.H. M.van Sark *et al., Opt. Express*, 2008, **16**, 21773.
[3]A. Tiwari *et al.*, Solar Cell Nanotechnology, John Wiley & Sons, 2013.
[4]A. Sanguineti *et al., Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 6445.
[5]A. Sanguineti *et al., Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1618.
[6]F. Meinardi e*t al., Nature Photonics*, accettato per la pubblicazione.

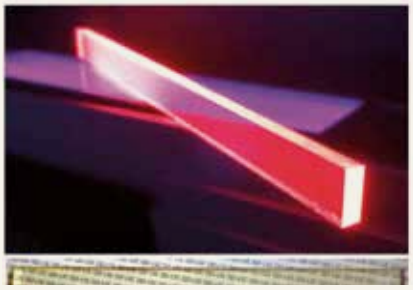


Fig. 4
Dimostratore di concentratore luminescente a base di *quantum dots core-shell* CdSe/CdS

Luminescent Solar Concentrators for Building Integrated Photovoltaics
Luminescent Solar Concentrators (LSCs) could provide cost reduction, while ensuring operational capabilities under diffuse illumination conditions for standard photovoltaic cells. LSCs are slabs of transparent, high optical quality materials doped with luminescent molecules possessing minimal overlap between absorption and emission. We summarize relevant results in the preparation of LSC doped with luminescent organic molecules, lanthanide chelates and quantum dots.

MAURO SASSI - SARA MATTIELLO - PAOLO BRAZZO - LUCA BEVERINA

DIPARTIMENTO DI SCIENZA DEI MATERIALI UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

LUCA.BEVERINA@UNIMIB.IT

DALLA PLASTICA AL COMBUSTIBILE, **DEMONT** PRESENTA DE FUEL

DE FUEL È UN INNOVATIVO SISTEMA DI TRASFORMAZIONE DI MATERIALI PLASTICI DI SCARTO, NELLO SPECIFICO POLIETILENE, POLIPROPILENE, POLIBUTADIENE E POLISTIRENE, CHE PERMETTE DI OTTENERE, PER OGNI CHILOGRAMMO DI PLASTICA IMMESSA, UN LITRO DI GASOLIO.

Millesimo, 4 giugno 2014 – si è svolta oggi, presso la sede principale Demont di Millesimo, la presentazione ufficiale di De Fuel, impianto in grado di trasformare la plastica in gasolio. Oltre 50 le aziende presenti tra grandi multiutilities e realtà minori che hanno risposto con entusiasmo al nuovo prodotto industriale presentato da Demont.
L'impianto, che si colloca come anello ideale di chiusura del ciclo della plastica, consente una produzione sostenibile di energia nel pieno rispetto dell'ambiente naturale.
De Fuel, infatti, non solo rappresenta un modo intelligente per impiegare materiale plastico che andrebbe, altrimenti, ad accumularsi in discarica con conseguenti problematiche ambientali e oneri di smaltimento, ma permette di produrre gasolio di ottima qualità e privo di zolfo.
L'impianto consente quindi di convertire il problema dello smaltimento del materiale plastico e dei sottoprodotti di lavorazione della plastica in una opportunità di significativo valore ambientale e caratterizzata da un ottimo ritorno economico.

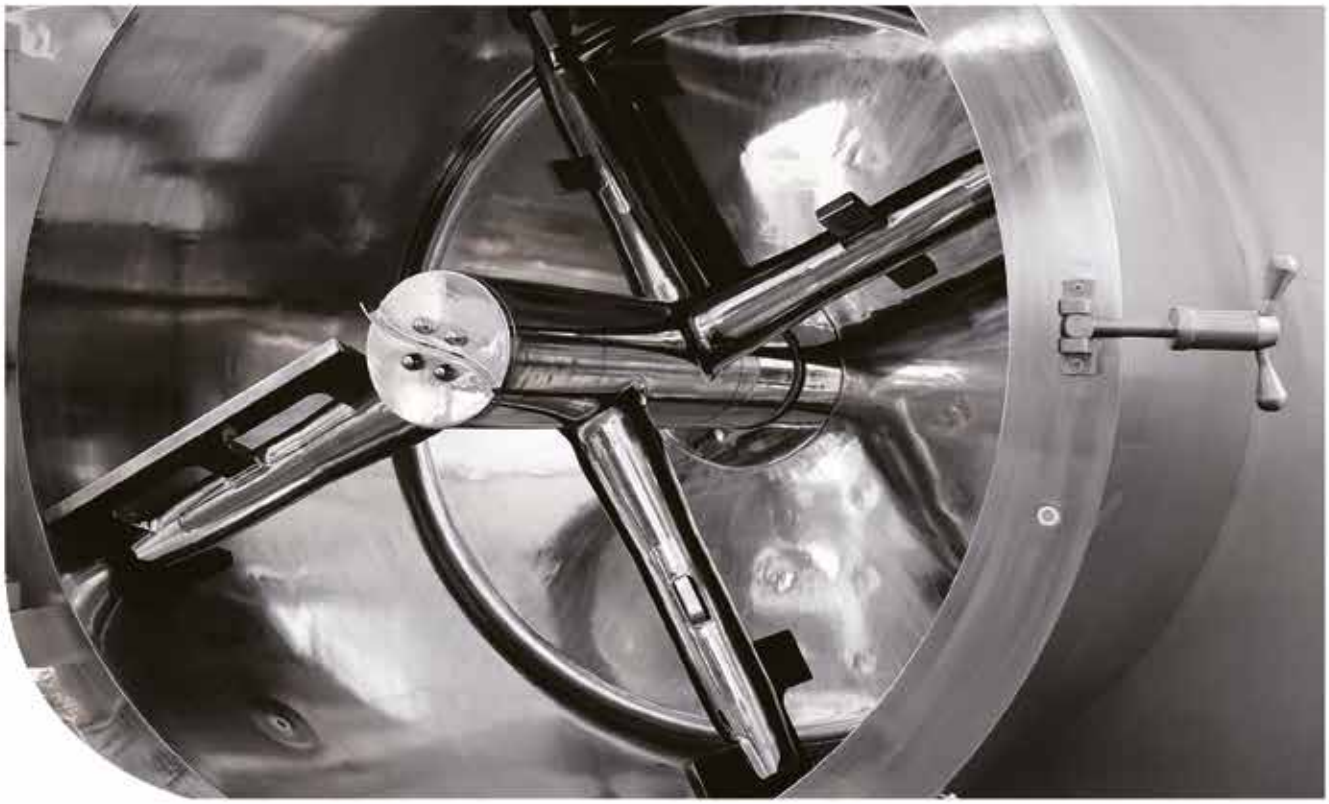
De Fuel è stato messo a punto da Demont nel triennio 2010 – 2013 grazie a un lungo processo di ricerca e sviluppo a partire dal principio ispirato dalla società Energy & Ecology, iniziale partner tecnologico di Demont. Per la realizzazione dell'impianto sono state necessarie più di 50.000 ore lavorative e oltre 2.000.000Đ di investimento.
Fabio Atzori, presidente e AD di Demont, si dichiara "soddisfatto del lavoro di ricerca e sviluppo portato avanti dalla sua azienda che testimonia, ancora una volta, l'attitudine all'innovazione e la capacità di cogliere le necessità del mercato che da sempre caratterizzano Demont e i suoi dipendenti" Atzori quindi aggiunge "De Fuel continuerà nel tempo ad essere sviluppato e venduto da noi in Italia e all'estero dal momento che l'impianto è costituito solamente da tre moduli che possono essere agevolmente spediti in ogni parte del mondo".
"Abbiamo concluso con successo la fase sperimentale e di industrializzazione" – aggiunge Mirko Garbero, responsabile del progetto – "e da oggi apriamo la commercializzazione di questa nuova tecnologia nella quale abbiamo creduto e crediamo fortemente per la sua grande componente innovativa e di tutela dell'ambiente".

ITALVACUUM:
L'EVOLUZIONE DELLA SPECIE

COSMODRY SYSTEM®: ESSICCATORE ORIZZONTALE A CORPO FISSO SOTTO VUOTO CON AGITATORE CONCENTRICO SMONTABILE IN PIÙ SETTORI, PER UN'ESTREMA FACILITÀ DI PULIZIA ED ISPEZIONE.

Massima facilità di pulizia, manutenzione ed ispezione interna: un mix di qualità che fanno di **CosmoDry System®** la soluzione ideale anche per applicazioni **multi prodotto**. CosmoDry System® è l'innovativo essiccatore orizzontale a corpo fisso sotto vuoto, creato da Italvacuum - uno dei più noti costruttori europei di pompe da vuoto ed essiccatori destinati ai processi produttivi delle industrie chimiche, farmaceutiche e cosmetiche - in seguito ad un'analisi congiunta con i clienti più esigenti circa le necessità più stringenti della loro produzione.
Potenza, flessibilità di carico, velocità di essiccamento, facilità di scarico, massima qualità del prodotto essiccato. Tutti valori importanti e fondamentali. Ma Italvacuum è andata oltre, per facilitare la pulizia e l'ispezione interna. Un pregio che consente di mantenere la macchina sempre in perfetta efficienza e di ottimizzare i processi produttivi.
CosmoDry System® si basa su una filosofia di funzionamento indicata per l'essiccamento di polveri umide provenienti da filtrazione o centrifugazione e si presta per la produzione di **Active Pharmaceuticals Ingredients (API)**, di **Fine Chemicals** e **Intermediates**.
CosmoDry System® è composto da una camera cilindrica orizzontale, al cui interno si trova un agitatore concentrico, ad albero riscaldato e smontabile in più settori: ecco il grande valore aggiunto di CosmoDry System®, la qualità che lo distingue dagli essiccatori a corpo fisso convenzionali.
Il particolare profilo dell'agitatore consente un rivoluzionamento continuo del prodotto e ne favorisce lo scambio termico, riducendo i tempi di essiccamento. In più, è stato studiato per limitare le sollecitazioni meccaniche e termiche, permettendo di trattare anche prodotti termolabili. Ma non è tutto. Le sue speciali caratteristiche, infatti, consentono di ridurre al minimo i depositi di prodotto, rendendo facile ed efficace l'operazione di scarico, per la quale è stato introdotto un apposito ciclo operativo.
Infine, un valore assoluto che per Italvacuum costituisce da sempre un punto di riferimento: la sicurezza. CosmoDry System® è sicuro per gli operatori e il prodotto, perché è progettato e costruito in conformità alle sempre più stringenti regolamentazioni in materia di sicurezza ed in accordo alle norme cGMP e ATEX.

Le caratteristiche costruttive
Nelle parti a contatto con il prodotto, CosmoDry System® è costruito in acciaio inossidabile AISI 316L, ma su richiesta può essere realizzato in altri materiali



saldabili, quali ad esempio ALLOY C-22 ed AISI 904L.
Le pareti della camera, il portellone e l'albero dell'agitatore sono riscaldati mediante circolazione di fluido diatermico. Le superfici interne sono lucidate a specchio o elettrolucidate per ottimizzare la resistenza alla corrosione, ridurre l'attrito sul prodotto e agevolare le operazioni di pulizia.
L'albero dell'agitatore è dotato di un sistema di tenuta meccanica doppia studiato per garantire la perfetta tenuta al vuoto e l'assoluta purezza del lotto essiccato, eliminando ogni rischio di contaminazione. La tenuta meccanica può essere pressurizzata con liquido o gas inerte.

Massima facilità di pulizia e ispezione
La facilità di pulizia interna è garantita da un efficiente sistema C.I.P. (Clean in Place), che permette il lavaggio totale di tutte le parti interessate dal prodotto.
Il portellone frontale e la facilità di smontaggio dell'agitatore in diversi settori rendono semplice ed agevole l'accesso per l'ispezione e l'esecuzione della prova "tampone" (SWAB TEST): non è richiesto l'impiego di attrezzature ingombranti e pertanto sono esclusi lunghi fermi macchina. Proprio questa caratteristica esclusiva fa di CosmoDry System® un essiccatore unico nel suo genere.
CosmoDry System® risulta semplice da pulire anche esternamente. La carenatura a tenuta stagna dell'intera macchina (configurazione cGMP "particle free") ricopre la coibentazione e tutti i circuiti elettrici, idraulici e pneumatici. Inoltre nel locale pulito non c'è alcun telaio d'appoggio, ma solo la camera d'essiccazione flangiata alla parete. In questo modo la pulizia esterna diviene estremamente efficace, impedendo accumuli di prodotto. Queste caratteristiche, associate alla soluzione "partitioning", permettono l'installazione in clean room, garantendo la pressurizzazione e separazione del locale pulito da quello tecnico.

Impianti chiavi in mano
Oltre all'essiccatore, Italvacuum è l'unico costruttore al mondo del settore in grado di progettare e costruire internamente i vari gruppi ausiliari che completano l'impianto, opportunamente dimensionati per soddisfare ogni esigenza di processo, sistema da vuoto incluso:

- **Gruppo alto vuoto** SAURUS939
- **Gruppo di condensazione sottovuoto** per la riduzione dei tempi d'essiccazione e il recupero dei solventi estratti
- **Filtro esterno di sicurezza** per il trattenimento delle polveri
- **Gruppo di riscaldamento e raffreddamento** per la termoregolazione del sistema
- **Quadri di controllo con PLC** per la gestione completa dell'impianto, dotati di software certificabile secondo la normativa CFR 21 Parte 11, in grado di garantire la riproducibilità tra i lotti essiccati e di interfacciarsi con sistemi di supervisione centralizzati.

Dimensioni
CosmoDry System® presenta un'elevata flessibilità di carico. Viene realizzato con volumi totali da 150 a 4.400 litri. La capacità di riempimento del può variare dal 30% all'80% del volume della camera, in funzione del prodotto trattato, rispondendo così alle molteplici esigenze delle industrie chimiche e farmaceutiche.
I punti di forza

1. Sicurezza assoluta per gli operatori, l'ambiente ed il prodotto in accordo alle norme cGMP
2. Omogeneità ed uniformità del lotto essiccato, grazie al rivoluzionamento totale del prodotto
3. Facilità di scarico del prodotto grazie a:
   a. profilo dell'agitatore
   b. luce ridotta tra profilo dell'agitatore e parete della camera d'essiccazione
   c. specifico programma di scarico gestito tramite PLC
4. Tempi d'essiccamento ridotti
5. Valori di vuoto finali molto elevati (inferiori a 0,01 mbar) e valori di umidità finale molto bassi
6. Facilità di pulizia interna grazie ad un efficace sistema C.I.P. che permette di raggiungere il valore richiesto di p.p.m. residui con pochi cicli di lavaggio
7. Semplicità d'accesso per l'ispezione e l'esecuzione della prova "tampone" (SWAB TEST) grazie alla possibilità di smontare l'agitatore in più settori
8. Facilità di pulizia esterna grazie a:
   a. carenatura a tenuta stagna dell'intera macchina
   b. assenza di supporti di sostegno nel locale pulito
   c. possibilità d'installazione in clean room con separazione del locale pulito dal locale macchine (Particle Free Configuration)
9. Validazione ed approvazione FDA
10. Certificazione ATEX.

IL DISTRETTO LUCCHESE DELLE CARTIERE SCEGLIE **INTERGEN**

TRE NUOVI IMPIANTI DI COGENERAZIONE AD ALTO RENDIMENTO

Lomagna (LC), 12 giugno 2014 - Intergen - divisione energia del Gruppo IML - specializzata nella progettazione e realizzazione di gruppi elettrogeni e impianti di cogenerazione a biogas e gas naturale, fa il pieno in Toscana con tre nuovi ordini per l'industria cartaria.
Le commesse prevedono la realizzazione di un impianto di cogenerazione da **1.560 kWe** e due impianti da **2.000 kWe** ciascuno, tutti equipaggiati di motore MWM a gas metano. I tre progetti acquisiti, sono situati nel comune di Villa Basilica (LU), nella valle del fiume della "Pescia di Collodi", **area di eccellenza del settore cartario.**
Con queste nuove acquisizioni, Intergen si conferma come azienda di riferimento nell'ambito dell'efficienza energetica applicata all'industria cartaria, con un parco installato negli ultimi anni di 9 impianti di cogenerazione, per una potenza elettrica complessiva vicina ai 30 MWe.

Intergen: impianti di cogenerazione chiavi in mano per l'industria cartaria
Gli impianti appena venduti verranno realizzati nella formula chiavi in mano, completi di un sistema di recupero di energia termica dai fumi di scarico per la produzione di vapore, e con la realizzazione di tutti gli **scambi termici per garantire il più efficiente utilizzo dell'energia recuperata sottoforma di acqua calda.**
Quindi le cartiere si auto produrranno energia elettrica, ottenendo vapore a acqua calda a costo zero, conseguendo un notevole risparmio sul costo di approvvigionamento dell'energia. Gli impianti sono progettati per massimizzare la "**Percentuale di funzionamento in CAR**", ossia per superare il limite del 50%, imposto dalla Delibera 578 del 12.12.2013.
Spiega Nicolò Cariboni, Direttore Generale di Intergen: "Semplificando, al fine di ottenere la qualifica di impianto in assetto cogenerativo ad alto rendimento, necessario per essere riconosciuto come SEU (Sistemi Efficienti di Utenza), l'energia elettrica prodotta in regime di CAR deve risultare superiore o pari al 50% dell'energia elettrica prodotta dall'impianto. Nelle realizzazioni acquisite da Intergen, il valore di progetto atteso è **superiore dell'80%.** In tali condizioni, per una macchina da **2.000 KWe** si riscontra un **saving di circa 500.000 euro all'anno**, che, valorizzando anche i **certificati bianchi**, porta ad un **pay-back** vicino ai **2 anni**".

I plus di Intergen
Dopo l'introduzione della Delibera 578, Intergen ha adeguato tempestivamente il proprio sistema di supervisione, per permettere al proprietario dell'impianto di monitorarne nel tempo il comportamento progressivo. Sarà quindi sempre nota la percentuale di funzionamento in regime di CAR e il conduttore dell'impianto potrà gestire la cogenerazione per mantenersi al di sopra del 50% e scongiurare il rischio di addebito degli oneri di sistema a fine anno.
La **manutenzione**, inoltre, è da sempre uno dei punti di forza di Intergen e, alla luce di tutti gli impianti sotto contratto Full Service presenti in Toscana, l'azienda ha deciso di potenziare il proprio presidio con una rete di officine autorizzate a servizio dell'area e con propri tecnici operanti sul territorio.

In foto / Nicolò Cariboni

Luca Beccarelli, Marketing & Sales Director di Intergen conclude: "Stiamo investendo molto nel mercato delle cartiere con partecipazione ad eventi di settore, comunicazione su riviste specializzate e potenziando il nostro presidio del mercato. Si tratta di un'industria ad alto potenziale e la fiducia che ci proviene dall'importantissimo distretto lucchese è una grande soddisfazione. La competenza del nostro personale commerciale che opera sul territorio che aiuta le aziende a valutare la fattibilità dell'impianto, le eccellenti performance del motore MWM e la capillare struttura di Service post vendita sono i tre plus principali di Intergen che ci consentono di distinguerci dai nostri concorrenti".

Specifiche tecniche impianto da 2.000 kWe

Consumo combustibile	464 Nm3/h
Potenza introdotta	4.717 KWt
Rendimento elettrico	42,4 %(set a 250 mg/Nm3 di NOX)
Rendimento totale	86,7 %
Pressione vapore	Vapore a 18 bar
Potenza termica in vapore	743 KWt
Potenza termica in acqua calda	Disponibile 1.050 kWt, recuperata tra i 750 e 1.000 a seconda dei progetti
Rendimento termico	44,3 %

EMERSON PRESENTA IL NUOVO GAS CROMATOGRAFO SEMPLICE, SMART E FACILE DA UTILIZZARE: LE COMPLESSITÀ NELLE MISURE DI GAS NATURALE SARANNO SOLO UN RICORDO

IL GAS CROMATOGRAFO DANALYZER 370XA REALIZZA MISURE ESTREMAMENTE ACCURATE E, GRAZIE AL MODULO CROMATOGRAFICO COMPLETAMENTE MANUTENIBILE E FACILMENTE INTERCAMBIABILE, RIDUCE IL COSTO TOTALE DI UTILIZZO.

Emerson Process Management ha presentato il nuovo Gas Cromatografo Danalyzer 370XA. Progettato per fornire una misura affidabile ed accurata, lo strumento è di facile utilizzo e richiede una manutenzione minima nelle applicazioni di misura di gas naturale, quali i trasferimenti fiscali, la produzione di energia elettrica ed il controllo del rapporto combustibile/aria nei bruciatori.

Il gas cromatografo Danalyzer 370XA è in grado di realizzare un'analisi fino a C6+, similmente alla precedente serie 700 Danalyzer, ma in una modalità molto più semplice e con minori requisiti di gas di carrier e di calibrazione. Gli utilizzatori ed i tecnici addetti alla messa in servizio saranno in grado di apprezzarne l'evoluzione tecnologica, la diagnostica evoluta e l'interfaccia operatore intuitiva che sono parte della configurazione standard.

Il Danalyzer 370XA ha un vantaggio unico nel Maintenable Module™, in grado di includere tutti i componenti analitici in un modulo facilmente rimuovibile. Il Maintenable Module può essere sostituito in campo in meno di due ore, inclusi i tempi di avviamento (purge e calibrazione), e può essere successivamente riparato a costo molto contenuto. Il pacchetto software (in dotazione) e l'interfaccia LCD a colori, forniscono istruzioni passo-passo per le operazioni routinarie di manutenzione (ad esempio il cambio di bombola di calibrazione, l'impostazione e/o aggiustamento automatico di "valve timing" e le sostituzioni del modulo) riducendo la necessità di training specialistico. Il Danalyzer 370XA, grazie all'esteso range di temperatura ambiente (-20/+60°C), può essere installato direttamente in campo, senza necessità di costose protezioni ambiente.

Shane Hale, Product Manager di Emerson, Rosemount Analytical, ha dichiarato: "Emerson è stata l'azienda pioniera nelle misure di analisi di gas da oltre 30 anni. Oggi lo sviluppo delle nostre realizzazioni giunge ad un gas cromatografo perfetto: la serie XA. Con il nuovo Danalyzer 370XA, Emerson è in grado di realizzare nuovo valore per i nostri clienti con uno strumento affidabile, accurato e facile da utilizzare che permetterà di ridurre i costi totali di utilizzo".

REMTECH:

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE GALLETTI INAUGURA REMTECH EXPO 2014

Sarà il Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Gian Luca Galletti, a inaugurare RemTech Expo 2014 (www.remtechexpo.com), il Salone più specializzato in Italia sulla bonifica dei siti contaminati e la riqualificazione del territorio, in programma alla Fiera di Ferrara dal 17 al 19 Settembre.

Non meno prestigiosa la ricca platea degli stakeholder che prenderanno parte a questa edizione: diverse Regioni e Comuni, ISPRA e le Arpa, l'industria e il comparto oil, Porti, Autostrade, Ferrovie e Consorzi di bonifica. Tra le migliori imprese di servizi e tecnologie prtecipanti, alcune conferme di spicco riguardano Saipem, Syndial ed Eni. Un ruolo centrale nella definizione dei contenuti sarà ricoperto anche da università e centri di ricerca, portatori di progetti europei e di alta conoscenza, da professionisti, associazioni con le quali sono state siglate importanti convenzioni e dagli esperti del Comitato Scientifico e di Indirizzo.

Delegazioni di buyer stranieri provenienti da Russia, Cina, Sudafrica e Brasile, autorevoli rappresentanti dell'industria, del settore petrolifero e del Governo seguiranno il Corso di Alta Formazione "RemTech School" che, insieme agli incontri bilaterali previsti, consentirà alle aziende di proporsi e sviluppare opportunità di business con un panel selezionato.

Il tema delle bonifiche – di terreni, acque di falda, aree urbane dismesse, SIN – sarà protagonista dei convegni e degli incontri tecnici dal punto di vista del benchmarking rispetto agli altri Paesi europei, dello sviluppo del modello concettuale, degli approcci integrati, delle tecnologie e degli strumenti più innovativi (da ISCO a Plume Stop™), degli impianti pilota, delle esperienze e degli incentivi per la riconversione.

L'agenda dei lavori sarà, poi, dettata dall'aggettivo "ambientale", che verrà focalizzato da diverse prospettive: l'emergenza ambientale, il rischio chimico, biologico e legato all'amianto ma anche l'analisi del rischio, il monitoraggio, l'inquinamento e le ripercussioni sulla salute, il danno (rischi e oneri delle imprese, sanzioni e impatto sul business, rimedi) e gli illeciti ambientali (al centro di un Corso di Alta Formazione).

B:UP TECHNOLOGY: IL SISTEMA DI UPGRADING FIRMATO **AUSTEP** PER LA PRODUZIONE DI BIOMETANO

DA BIOGAS A BIOMETANO

Milano, 15 luglio 2014 - Dal 1995 AUSTEP progetta e realizza **impianti di trattamento anaerobici per il settore agricolo, agro zootecnico e industriale**. Propone impianti di trattamento di digestione anaerobica per la produzione di energia da fonti rinnovabili in grado di rispondere efficacemente anche ai recenti sviluppi introdotti dalla normativa FER.

Al giorno d'oggi puntare sulle fonti di energia rinnovabile ed alla loro miglior valorizzazione, diventa la prima esigenza per un imprenditore che vuole massimizzare la propria redditività e sfruttare al meglio la produzione di Biogas.

Con il nuovo Decreto Legislativo del 5 dicembre 2013, è stata introdotta la possibilità di **immettere in rete o utilizzare come carburante per autotrazione, il metano ottenuto dalla raffinazione del biogas**, prodotto dalla digestione anaerobica di matrici quali rifiuti, scarti, da sottoprodotti o prodotti di origine biologica, definito appunto **biometano**.

Il biometano è un'opportunità nascente, ma si basa esattamente sul prodotto degli impianti: il biogas. Austep si riconferma sensibile alle esigenze di mercato, attenta al rilascio di nuove normative e sempre focalizzata sullo sviluppo di nuove tecnologi e servizi che vanno dallo studio di fattibilità alla realizzazione di un impianto di upgrading b-UP.

B:up technology:
La tecnologia AUSTEP in grado di produrre biometano dal biogas

Austep cura l'intera realizzazione, a partire dalla stesura del progetto preliminare, progettazione esecutiva, realizzazione e gestione. La tecnologia b:UP, messa a punto da Austep, si basa sulla filtrazione a membrana del biogas.

Condizionamento	• Riduce l'umidità e la concentrazione di H_2S
Compressione	• Fino alla pressione di esercizio di circa 15 bar
Pretrattamento	• Rimuove umidità, ammoniaca, silossani e altri composti organici
Filtrazione a membrana	• Doppio stadio di filtrazione con membrane a fibra cava

La filtrazione a pressione controllata garantisce un'operatività costante ed affidabile, la strumentazione e i dispositivi di controllo consentono il completo automatismo dell'impianto, con conseguenti vantaggi:

- Sistema semplice
- Compatto
- Continuo
- Economico in termini di costo di investimento e di esercizio
- Elevate rese di recupero

Come potenziare l'impianto biogas e passare al biometano

Il potenziamento e la trasformazione dell'impianto biogas per la produzione di biometano (biogas upgrading) devono essere progettati e realizzati da personale tecnico esperto e competente.

Attraverso il proprio know-how, la continua ricerca di nuovi processi e l'utilizzo delle migliori tecnologie, Austep, permette l'ottimizzazione e gestione del processo di potenziamento.

Aspetti che l'azienda è in grado di garantire, grazie all'esperienza nella progettazione, realizzazione e gestione di impianti biogas per la massimizzazione dell'energia attraverso il trattamento anaerobico e la sua competenza nel settore del biometano, oltre che nella depurazione delle acque reflue, riduzione dei fanghi biologici di supero e bonifica dei suoli.

L'azienda sviluppa e personalizza le soluzioni tecniche in base alle esigenze, utilizzando le migliori tecnologie . Attraverso il processo di analisi di fattibilità e fasi di studio con l'esecuzione di prove pilota seleziona la soluzione tecnica , integrando l'impianto o gli interventi individuati con le esigenze dell'azienda, fornendo così la soluzione ottimale e garantendo i risultati.

Il rispetto per l'ambiente e lo sviluppo continuo del mercato delle energie rinnovabili, rendono la possibilità di produrre biometano tramite digestione anaerobica, una condizione vantaggiosa oltre che ecologicamente sostenibile" commenta l'Ing. Roberto Fiume, Direttore Commerciale di Austep "Al giorno d'oggi puntare sulle fonti di energia rinnovabile ed alla loro miglior valorizzazione possibile, diventa la prima esigenza per un imprenditore che voglia massimizzare la propria redditività e sfruttare al meglio la produzione di biogas."

FLIR SYSTEM PRESENTA LA TERMOCAMERA FLIR A6700SC

NUOVA ERGONOMIA COMPATTA, SENSORE INSB RAFFREDDATO ED UN PREZZO ESTREMAMENTE INTERESSANTE

Limbiate, 23 Giugno 2014. Le termocamere FLIR sono utilizzate per catturare e registrare in tempo reale la distribuzione termica e le sue variazioni consentendo, a ingegneri e ricercatori, di visualizzare e misurare con precisione i profili termici, la dissipazione, le perdite ed altri problematiche connesse alla temperatura in attrezzature, prodotti e processi.
In particolare, la nuova termocamera FLIR A6700sc è ideale per le attività di ricerca e sviluppo in ambito industriale, per quelle applicazioni che richiedono una migliore qualità d'immagine, maggior sensibilità e un frame rate più elevato rispetto a quello ottenibile con una termocamera dotata di un sensore non raffreddato.
FLIR A6700sc incorpora un sensore raffreddato all'antimoniuro di indio (InSb) che opera nella lunghezza d'onda compresa tra 3 e 5 micron. Opzionalmente, è inoltre disponibile una versione a banda larga che opera nella lunghezza d'onda 1-5 micron. Entrambe le versioni producono immagini nitide da 640x512 pixels.
Con elevata sensibilità termica <20 mK!, FLIR A6700sc è in grado di evidenziare i dettagli sull' immagine e dare con precisione le informazioni sulla differenza di temperatura.
La sincronizzazione e un meccanismo di triggering della camera estremamente precisi rendono le nuove termocamere ideali per quelle applicazioni che richiedono alta velocità ed elevata sensibilità. Operando in modalità SNAPSHOT, la FLIR A6700sc registra contemporaneamente tutti i pixel di una scena: ciò è particolarmente importante quando si monitorano oggetti in rapido movimento, contesto nel quale una termocamera standard produrrebbe sfocature. La termocamera supporta fino a 480 frame al secondo quando si opera in modalità windowing. Utilizzando un'interfaccia GigE Vision™ standard per trasmettere sia i comandi sia video digitali dinamici, FLIR A6700sc è una termocamera realmente "plug and play". Sono disponibili opzioni personalizzate di cold filtering per rilevazioni e misurazioni spettrali specifiche.

Un pacchetto interessante e un prezzo affidabile
La termocamera FLIR A6700sc funziona perfettamente insieme al software FLIR ResearchIR Max permettendo una visualizzazione intuitiva, la registrazione e un'elaborazione avanzata dei dati a infrarossi provenienti dalla fotocamera. Ogni telecamera viene fornita con questo particolare software sviluppato appositamente per le applicazioni in ambito ricerca e sviluppo. Il prezzo di uno strumento a sensore raffreddato è spesso un fattore frenante per l'acquisto. FLIR Systems, per consentire ad un maggior numero di ricercatori di usufruire dei benefici della tecnologia a sensore raffreddato, offre oggi la nuova FLIR A6700sc completa di software FLIR ResearchIR a un prezzo estremamente conveniente.

La termografia ad infrarossi
La termografia ad infrarossi usa strumenti realizzati con speciali sensori che "vedono" l'energia termica emessa da un oggetto. L'energia termica, o ad infrarossi, è luce invisibile all'occhio umano, perché la sua lunghezza d'onda è troppo lunga perché possa essere rilevata. È la parte dello spettro elettromagnetico che percepiamo come calore. Gli infrarossi ci consentono di percepire ciò che i nostri occhi non possono vedere. Le termocamere traducono in immagini la radiazione invisibile dell'infrarosso: il calore. Sfruttando le differenze di temperatura tra gli oggetti, la termografia genera immagini nitide. È uno strumento eccellente per la manutenzione predittiva, le ispezioni edili, ricerca e sviluppo e applicazioni nell'automazione. È in grado di vedere nella più completa oscurità, nelle notti più buie, attraverso la nebbia, a grande distanza e attraverso il fumo. Viene anche impiegata nei settori sicurezza e sorveglianza, marittimo, automotive, antincendio e moltissime altre applicazioni.

FOSTER WHEELER
ACQUISISCE CONTRATTO PER NUOVO FORNO "TERRACE WALLTM" IN RUSSIA

Foster Wheeler AG (Nasdaq: FWLT) ha annunciato oggi che un'affiliata del Global Engineering and Construction Group ha acquisito da Glencore Oil Projects AG un contratto per la progettazione e la fornitura di un nuovo forno "Terrace WallTM" per unità di produzione idrogeno, per la raffineria di Orsknefteorgsyntez a Orsk, Russia.
La progettazione del forno è basata sulla tecnologia Foster Wheeler di steam reforming Terrace WallTM. Foster Wheeler prevede di completare le proprie attività nel secondo trimestre del 2015.
Glencore aveva già assegnato a Foster Wheeler nel 2013 un contratto per un forno per unità visbreaker per la stessa raffineria.
"Abbiamo una lunga e comprovata esperienza nella progettazione e fornitura di forni nel mercato russo, e siamo molto compiaciuti per questo nuovo contratto, che ribadisce la fiducia dei clienti nella qualità e affidabilità dei nostri forni," ha dichiarato Roberto Penno, Chief Executive Officer, Foster Wheeler Global Engineering and Construction Group.
Il forno "Terrace WallTM" Foster Wheeler è caratterizzato da una camera radiante a pareti inclinate con un sistema di combustione che consente contemporaneamente di ottenere una lunga vita dei tubi porta-catalizzatore (sovente in eccesso alle 100.000 ore) e di ampliare le condizioni operative del forno stesso. Ciò spesso conduce ad una produzione di idrogeno superiore al valore di progetto che, a sua volta, crea ulteriori vantaggi economici. Il forno "Terrace WallTM" Foster Wheeler può funzionare con bruciatori a bassissima emissione di ossido di azoto (NOx) per rispettare le normative ambientali sempre più severe in tutto il mondo. Foster Wheeler ha fornito più di 200 forni "Terrace WallTM" per raffinerie ed impianti petrolchimici in più di 40 Paesi nel mondo.
Foster Wheeler AG è una società che opera a livello mondiale attraverso i due gruppi Global Engineering and Construction Group e Global Power Group. La società impiega circa 13.000 persone. Il Global Engineering and Construction Group progetta e costruisce impianti ad elevato contenuto tecnologico per i settori dell'oil & gas, LNG e gas-to-liquids, raffinazione, chimico, petrolchimico, dell'energia, farmaceutico, biotecnologico e ambientale.
Il Global Power Group è tra i leader mondiali nella tecnologia della combustione e generazione di vapore e progetta e costruisce caldaie a letto fluido circolante specifiche per combustibili solidi (carbone, coke di petrolio, biomasse, rifiuti).
La sede legale della Foster Wheeler è a Zug, Svizzera e la sede operativa è a Reading, U.K.
Per ulteriori informazioni sulla Foster Wheeler, visitate il nostro sito www.fwc.com

INTERNATIONAL 2014

ramspec

raw materials | specialties | chemistry

2/4 Ottobre 2014, Modena - Italia

salone della chimica

www.ramspec.eu

Obiettivi

"**ramspec salone della chimica**" è un evento unico nel suo genere in quanto, per le aziende espositrici con una produzione diversificata in più settori, "**ramspec**" potrà essere una risposta risolutiva rivolgendosi in un unico evento ai diversi comparti industriali utilizzatori dei prodotti chimici.

"**ramspec salone della chimica**" organizzerà una serie di convegni nei quali presentare e discutere quanto di nuovo si è ottenuto dalla Ricerca & Sviluppo negli ultimi anni.

Espositori

Sono invitati ad esporre a "ramspec salone della chimica" tutte le aziende che producono o commercializzano i seguenti prodotti:

Additivi e Ausiliari • Polimeri e Resine Sintetiche • Resine Naturali • Cariche e Riempitivi • Pigmenti • Coloranti e Tinture Naturali e Sintetiche • Fragranze, Essenze e Aromi • Oli e Acidi grassi • Sostanze Naturali • Estratti e Prodotti derivati • Prodotti Chimici di Base • Tessuti e Fibre di Rinforzo • Prodotti Chimici di Processo • Solventi e Diluenti Composti • Prodotti per il Trattamento delle Acque • Strumenti di Laboratorio • Impianti e Macchine per i processi di produzione • Altre aziende coinvolte nella filiera

ORGANIZZATO da: Associazione Octima - via Ponte Nuovo 26 - 20128 Milano - octima.it - info@octima.it
SEGRETERIA: CREI Srl - via P. Nuovo 26 - 20128 Milano - Tel. +39 02 26305505 - Fax +39 02 26305621 - creisrl.it - info@creisrl.it

MARCO ORLANDI - LUCA ZOIA

SINTESI DA LIGNINA DI MATERIALI INNOVATIVI BIODEGRADABILI

GLI IMPIANTI DI SECONDA GENERAZIONE PER LA PRODUZIONE DI BIOETANOLO UTILIZZANO I MATERIALI LIGNOCELLULOSICI, BIOMASSA NON DESTINATA ALL'ALIMENTAZIONE UMANA E/O ANIMALE. QUESTI MATERIALI SONO COMPOSTI PRINCIPALMENTE DA CELLULOSA, EMICELLULOSA E LIGNINA: DOPO IDROLISI, GLI ZUCCHERI PROVENIENTI DAI POLISACCARIDI POSSONO ESSERE CONVERTITI PER FERMENTAZIONE IN ETANOLO, MENTRE I RESIDUI DEL PROCESSO SONO COMPOSTI ESSENZIALMENTE DA LIGNINA. CONSIDERANDO IL CRESCENTE INTERESSE IN QUESTO TIPO DI IMPIANTI, INGENTI QUANTITÀ DI LIGNINA SARANNO DISPONIBILI IN FUTURO. ATTUALMENTE LA LIGNINA È UN SOTTOPRODOTTO SCARSAMENTE UTILIZZATO. EVIDENTI RAGIONI ECONOMICHE E AMBIENTALI IMPONGONO DI VALORIZZARE QUESTO PRODOTTO. PER POTER PROCEDERE ALLA SUA VALORIZZAZIONE SONO PERÒ NECESSARIE ALCUNE MODIFICHE CHIMICHE CHE NE CONSENTANO L'UTILIZZO IN DIVERSI SETTORI, QUALI I BIOCOMPOSITI O I MATERIALI TERMOPLASTICI

Fig. 1
Possibili applicazioni della lignina da processi di *biorefinery* in campo industriale

Nell'ambito della riduzione dell'impatto delle attività antropiche sull'ambiente, è fondamentale poter disporre di una risorsa conveniente e rinnovabile per l'approvvigionamento dell'industria chimica e la produzione di energia. La diminuzione delle riserve mondiali di materiale fossile, la loro non rinnovabilità e il concomitante incremento dei problemi ambientali connessi alla loro estesa utilizzazione hanno recentemente spinto la comunità scientifica allo sviluppo del concetto di *biorefinery*. Per *biorefinery* s'intende un approccio o un processo integrato per la conversione di biomassa in carburanti, energia, calore e prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Il concetto di *biorefinery* è analogo al tradizionale processo di raffinazione del petrolio. In ogni caso, secondo il concetto di "sviluppo sostenibile", lo studio di alternative ai carburanti e ai prodotti a base di petrolio è altamente auspicabile. Tra le possibile alternative alla petrolchimica, i materiali lignocellulosici sono considerati un'ottima sorgente di biomassa rinnovabile. Questi materiali sono essenzialmente composti da cellulosa, emicellulosa, lignina, estrattivi e ceneri e rappresentano un'abbondante risorsa *"carbon-neutral"*, quindi a impatto nullo in relazione al bilancio atmosferico del carbonio[1]. Pur essendo ancora lontani da una soluzione definitiva, l'uso delle risorse lignocellulosiche si è imposto come un plausibile sostituto del petrolio per la produzione di *"fuels"* (bioetanolo) e "*chemicals*"[2,3]. Nelle piattaforme di *biorefinery*, avviene la depolimerizzazione della cellulosa a glucosio (dopo opportuno pre-trattamento per la riduzione della recalcitranza all'idrolisi della cellulosa), dal quale per fermentazione si ottiene l'etanolo[4]. Il sotto-prodotto principale del processo di bioraffinazione è la lignina. Le lignine sono dei polifenoli idrofili caratterizzati da una complessa rete formata dall'accoppiamento ossidativo di tre principali unità fenilpropanoidiche (guaiaciliche, siringiliche e *para*-idrossi cumariliche) legate tra loro da una serie di differenti legami intermonomerici. La mancanza di sequenze ripetitive, di specifici legami intermonomerici e di specifiche sub-unità rende la caratterizzazione strutturale e la valorizzazione delle lignine una sfida importante per i chimici, visto che attualmente solo il 40% in massa della lignina viene utilizzato per il sostentamento energetico

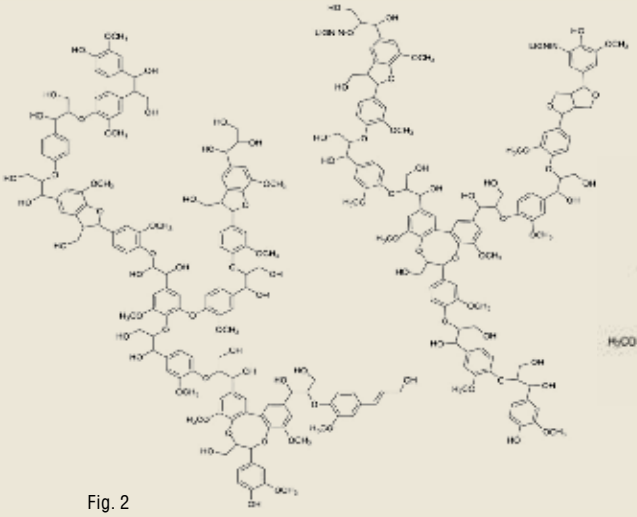


Fig. 2
Rappresentazione schematica di lignina da conifere

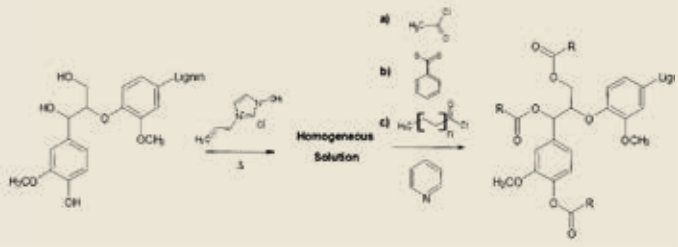


Fig. 3
Esterificazione della lignina dopo dissoluzione in liquidi ionici

dell'impianto di bioraffinazione. Negli ultimi anni sono stati effettuati molteplici studi per valorizzare il restante 60% della lignina ottenuta dal processo di bioraffinazione e nella Fig. 1 sono riportati i possibili utilizzi in campo industriale della lignina.

La competitività economica e ambientale dei processi di biorefinery può quindi essere strettamente legata alla valorizzazione della lignina. Nell'ambito di questa linea di ricerca verranno riportate alcune recenti modificazioni strutturali della lignina che possono essere di interesse industriale per l'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto.

Modificazione chimica della lignina

La lignina è un complesso polimero composto da unità fenilpropanoidiche connesse da differenti legami C-C e C-O. Una struttura esemplificativa della lignina è riportata in Fig. 2. Le unità fenilpropanoidiche che sono alla base della struttura della lignina dipendono dal tipo di pianta: conifere (guaiaciliche), latifoglie (siringiliche e guaiaciliche) o piante annuali (tutte e tre le unità).

Di conseguenza anche i legami intermonomerici ed i gruppi funzionali sono variabili a seconda dell'origine della lignina. Oltre alla variabilità strutturale legata alle differenti origini botaniche, importanti variazioni chimiche possono essere introdotte durante il processo di *biorefinery*.

Una prima possibilità, in termini di valorizzazione della lignina, è il suo utilizzo come filler in blend polimerici[5]. Per raggiungere questo obiettivo è necessario modificare chimicamente la struttura in modo da incrementarne l'idrofobicità e quindi la compatibilità con la matrice polimerica. Le strategie di modificazione sono basate sulla reattività dei gruppi ossidrilici (alcool e fenoli) naturalmente presenti nel biopolimero. Questo risultato può essere ottenuto tramite esterificazione con cloruri acilici (a differente struttura e lunghezza della catena carboniosa) in condizioni omogenee, utilizzando i liquidi ionici come solvente, come riportato nella Fig. 3.

Un'alternativa a questa reazione per la preparazione di lignina idrofobizzata si basa sulla reazione di acetilazione in anidride acetica in presenza di quantità catalitiche di metil imidazolo (Fig. 4).

In tutti e due i casi la resa di reazione si avvicina al 100%.

Analisi termo-gravimetriche di miscele polimeriche (lignine acetilate e poli-idrossibutirrato) hanno evidenziato un incremento della stabilità termica del PHB in funzione della quantità di lignina aggiunta[5].

Un'altra modifica chimica indagata, che permette di ottenere un discreto incremento di idrofobicità (in termini di solubilità in solventi organici e quindi di maggiore lavorabilità) oltre all'introduzione di un gruppo reattivo suscettibile di ulteriori modifiche chimiche, è la reazione di allilazione. Per ottenere questo risultato

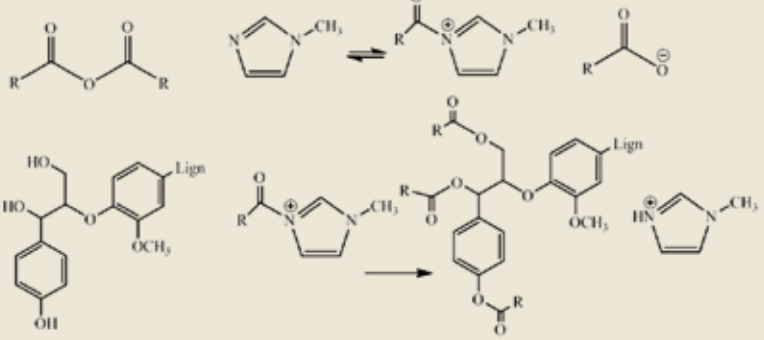


Fig. 4
Esterificazione della lignina in presenza di metil imidazolo

sono state valutate due possibili alternative: una più tradizionale, basata sull'utilizzo di allil-bromuro in acetone in presenza di carbonato di potassio, e l'altra, in cui un eccesso di allil-bromuro viene disciolto in soda acquosa in presenza di una piccola percentuale di acetone (Fig. 5).

Le due metodologie permettono l'introduzione di gruppi allilici sui fenoli (80% contro 100%, resa di conversione), sugli acidi carbossilici (100% contro 0%) e in maniera limitata sugli alcoli alifatici.

La lignina così funzionalizzata è stata studiata come filler per elastomeri[6], ottenendo dei risultati interessanti da un punto di vista industriale. Inoltre, la presenza del gruppo allilico può essere sfruttata per ulteriori modifiche chimiche, attualmente in fase di studio (Fig. 6):

i) epossidazione tramite acido metacloroperossibenzoico;
ii) riarrangiamento aromatico di Claisen;
iii) idrosililazione catalizzata da platino.

L'epossidazione della lignina porta a una grande espansione dei suoi utilizzi, specialmente per quanto riguarda la sua possibile applicazione nel campo delle resine epossidiche (ad esempio in sostituzione del bisfenolo A). Inoltre il gruppo epossidico, essendo altamente reattivo, moltiplica in maniera esponenziale le possibilità di funzionalizzazione: questo approccio è fondamentale per l'introduzione di modifiche specifiche tagliate sull'utilizzatore finale.

Per quanto riguarda il riarrangiamento di Claisen, valgono tutte le considerazioni fatte finora, rese più interessanti dal fatto che la modifica permette di liberare i gruppi fenolici che conferiscono proprietà antiossidanti e di resistenza termica al prodotto finale.

Un'ultima variazione investigata, è stata la idrosililazione catalizzata da platino dei doppi legami della lignina allilata in presenza di siliconi diidruro terminali. L'interesse per questa reazione risiede nel fatto che i prodotti ottenuti hanno proprietà differenti a seconda del rapporto stechiometrico tra idruro e allile nella miscela di reazione. In presenza di un eccesso di idruri si forma una struttura dendritica nella quale la lignina è il *core* poliallilico, da cui si estendono varie catene siliconiche. Nel caso di rapporto stechiometrico con eccesso di allili si forma un composto polimerico a bassa densità di *cross-link*, mentre se il rapporto stechiometrico è prossimo a 1:1 si crea una struttura ad alto grado di *cross-link* con proprietà elastomeriche.

BIBLIOGRAFIA

[1]A. Salanti *et al., Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**, 10048.
[2]J.H. Clark, *J. Chem. Technol. Biotechnol.,* 2007, **82**, 603.
3Y.H.P. Zhang, *et al., Biotechnol. Bioeng.*, 2007, **97**(2), 214.
[4]S. Kim, B.E. Dale*, Biomass Bioenergy,* 2004, **26**, 361.
[5]F. Bertini *et al., Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1979.
[6]T. Hanel, L. Castellani, M. Orlandi, P. Frigerio, L. Zoia, Pneumatico per ruote di veicoli, MI2012A002167 del 18/12/12, *pending patent.*

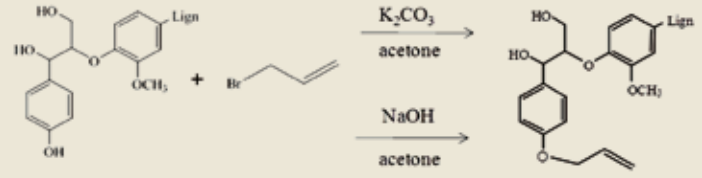


Fig. 5
Allilazione della lignina in diverse condizioni di reazione

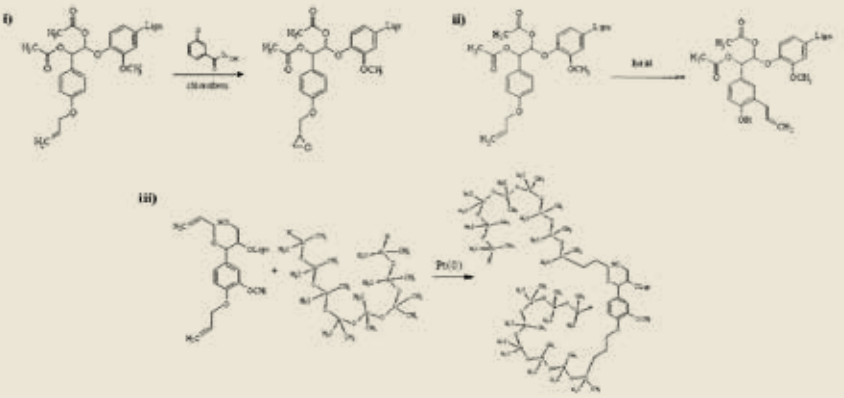


Fig. 6
Reazioni di epossidazione, riarrangiamento di Claisen e idrossilazione sulla lignina allilata e acetilata

Bio-degradable Innovative Materials: Synthesis from Lignin

Lignocellulosic materials, biomass not destinated for human and/or animal consumption, are the base of the second generation bioethanol production plants. These materials are composed primarily by cellulose, hemicellulose and lignin. After hydrolysis, the sugars from the polysaccharides can be converted into ethanol by fermentation, and the residues of the process are composed mainly of lignin. Considering the growing interest in this type of plants, large amounts of lignin will be available in the future. Currently, the lignin is a by-little used. Obvious economic and environmental reasons require to enhance this product. In order to achieve this result it is necessary to chemical modify the lignin structure.

MARCO ORLANDI - LUCA ZOIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELL'AMBIENTE E DEL TERRITORIO E DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

MARCO.ORLANDI@UNIMIB.IT

Big Ideas

Grandi idee aprono la strada a prospettive completamente nuove.

Combinare il nuovo riduttore g500 con uno Smart Motor Lenze rappresenta un grande passo avanti verso l'integrazione meccatronica. Con un'unica soluzione puoi coprire la maggior parte delle applicazioni riducendo il numero delle varianti degli azionamenti impiegati fino al 70% . Grazie all'altissima efficienza energetica e al suo lungo ciclo di vita raggiungerai la massima produttività con la migliore affidabilità.
Info: tel. 02.270.98.1, info@lenzeitalia.it, www.lenzeitalia.it.

Lenze
As easy as that.

FRANCESCO PERI

MOLECOLE ORGANICHE ATTIVE SUL RECETTORE UMANO TLR4: I FARMACI DEL FUTURO?

RECENTI PUBBLICAZIONI SUGGERISCONO CHE UNA SERIE DI MALATTIE AUTOIMMUNI ED INFIAMMATORIE ACUTE E CRONICHE (INCLUSE ALCUNE MALATTIE RARE) CHE A TUTT'OGGI NON HANNO UN TRATTAMENTO FARMACOLOGICO SPECIFICO, POTREBBERO ESSERE COMBATTUTE EFFICACEMENTE DA TERAPIE BASATE SULLA MODULAZIONE DELL'ATTIVITÀ DEL RECETTORE DELL'IMMUNITÀ INNATA, IL TOLL-LIKE RECEPTOR 4 (TLR4). PICCOLE MOLECOLE ORGANICHE CAPACI DI ATTIVARE IL TLR4 (AGONISTI) HANNO INFATTI GIÀ TROVATO APPLICAZIONE CLINICA E FARMACOLOGICA COME ADIUVANTI VACCINALI. IN QUESTA BREVE REVIEW SI PRESENTANO LE CONOSCENZE ATTUALI DEI MECCANISMI MOLECOLARI DI ATTIVAZIONE DEL TLR4.
LA CONOSCENZA DELLA RELAZIONE STRUTTURA/ATTIVITÀ DELLE MOLECOLE ATTIVE NELLA MODULAZIONE DEL SEGNALE DEL TLR4 POTREBBE PORTARE NEI PROSSIMI ANNI ALLO SVILUPPO DI NUOVI FARMACI BASATI SULL'INIBIZIONE DEL TLR4

Il Toll-like Receptor 4 (TLR4): un bersaglio farmacologico emergente

Non più di 15 anni fa venivano scoperti i Toll-Like Receptors (TLR)[1], molecole proteiche con la funzione di recettore, che hanno un ruolo fondamentale nell'uomo e negli animali nel riconoscimento di strutture molecolari conservate associate ai più comuni microorganismi patogeni (*Pathogen-Associated Molecular Patterns*, PAMPs). Il riconoscimento molecolare dei diversi PAMPs provenienti da vari agenti patogeni microbici, tra cui virus, batteri, protozoi e funghi, da parte dei TLR, innesca la risposta immunitaria ed infiammatoria dell'organismo ospite[1]. Tra i circa 12 tipi di TLR noti, il TLR4 è il sensore specifico delle endotossine batteriche ed in particolare riconosce i lipopolisaccaridi (LPS) presenti sulla membrana esterna della parete dei batteri Gram-negativi o frammenti degli LPS, quali i lipooligosaccaridi (LOS) ed il lipide A[2,3]. Il TLR4 riconosce anche un'ampia gamma di sostanze derivate da virus e micoplasma[4]. Il TLR4 ha dunque un ruolo protettivo per il nostro organismo, poiché innesca le risposte immunitaria ed infiammatoria come risposta alla presenza di patogeni. Tuttavia, se l'attivazione del TLR4 è troppo potente o troppo prolungata, il rilascio eccessivo di mediatori molecolari dell'infiammazione, chiamati citochine, causa una serie di patologie, tra cui la sepsi e lo shock settico.

Oltre che dai patogeni esterni, Il TLR4 è attivato anche da fattori endogeni, cioè interni all'organismo, in particolare da molecole dette *Danger-Associated Molecular Patterns* (DAMP)[5] che vengono rilasciate nel flusso sanguigno in conseguenza di lesioni ed infiammazioni.

Per quanto detto, molecole capaci di bloccare l'attivazione del TLR4, agendo quindi da antagonisti, sono importanti prototipi per lo sviluppo di farmaci attivi contro la sepsi acuta e lo shock settico[6]. Le stesse molecole, inibendo l'attivazione del TLR4 da parte dei fattori molecolari endogeni, potrebbero essere utilizzate come farmaci per una vasta gamma di patologie infiammatorie e autoimmuni. In questo contesto, il TLR4 è considerato un bersaglio molecolare emergente implicato in una serie di malattie tipiche della società moderna, tra cui le malattie autoimmuni, le infiammazioni croniche, le allergie, l'asma, le malattie neurodegenerative (tra cui la sclerosi laterale amiotrofica, SLA, ed il morbo di Alzheimer), ed alcuni tipi di tumore[7] .

La "chimica" del TLR4 e delle endotossine batteriche

Il complesso meccanismo molecolare dell'attivazione del TLR4 e della conseguente cascata di reazioni (segnalazione) che portano alla produzione delle citochine infiammatorie è stato quasi completamente chiarito negli ultimi anni nel caso in cui il TLR4 venga attivato dall'LPS batterico[8] . Tale conoscenza rappresenta una base essenziale per la progettazione di nuove molecole sintetiche che agiscano come modulatori TLR4. L'attivazione della risposta immunitaria innata da parte dell'LPS consiste, dal punto di vista molecolare, in una serie di interazioni specifiche tra l'LPS ed i recettori che agiscono in modo sequenziale legando l'LPS: la *Lipid Binding Protein* (LBP)[9], il CD14[10] (un antigene di differenziazione di monociti), ed il fattore di Differenziazione Mieloide 2 (MD-2)[11] in complesso con il TLR4 (Fig. 1A). Il processo molecolare di attivazione

del TLR4 sulla superficie delle cellule, inizia dunque con l'estrazione di una singola molecola di LPS dagli aggregati in soluzione da parte di LBP, che trasferisce la molecola al CD14 il quale, a sua volta, la trasferisce al complesso dimerico MD-2.TLR4, formando il complesso molecolare omodimerico (LPS.MD-2.TLR4)$_2$ che, dalla superficie della cellula, avvia la segnalazione intracellulare. Una volta formato il complesso attivato, delle proteine adattatrici specifiche si legano al dominio intracellulare del TLR4, innescando due diverse vie di segnalazione che portano all'attivazione di fattori di trascrizione nucleare e alla produzione di mediatori chimici (citochine pro-infiammatorie)[12]. Le citochine a loro volta attivano i meccanismi dell'infiammazione e dell'immunità innata, come mostrato nella Fig. 1A.

L'LPS è la molecola naturale che lega ed attiva il TLR4 ed è composto da tre parti: 1) il lipide A, che grazie alle sue code idrofobiche àncora l'LPS alla membrana esterna dei batteri Gram negativi; 2) un nucleo oligosaccaridico contenente l'acido 3-desossi-D-manno-ottulosonico (Kdo); 3) il cosiddetto antigene-O, una lunga catena polisaccaridica formata da unità ripetute di oligosaccaridi (Fig. 1B). L'LPS completo contenente tutte e tre le regioni è definito LPS "liscio" (smooth), mentre l'LPS tronco, che manca dell'antigene-O e/o di porzioni del nucleo oligosaccaridico è chiamato LPS "ruvido" (rough) (Fig. 1B). Il lipide A è responsabile dell'effetto tossico di LPS ed è la parte di LPS che interagisce direttamente con i recettori CD14 ed MD-2. Nonostante una certa variabilità strutturale nelle diverse specie batteriche, il lipide A è generalmente costituito da un disaccaride, la β(1-6)D-glucosammina, recante due esteri fosforici nelle posizioni C-1 e C-4', e catene di acidi grassi mono-idrossilate legate come esteri (C-3, C-3') ed ammidi (C-2, C-2'). Due catene di acidi grassi, quelle nelle posizioni C-2' e C-3', sono solitamente ramificate. In alcuni batteri gli esteri fosforici possono essere sostituiti da altri gruppi polari, come ad esempio la fosfo-etanolammina presente nel lipide A di *Campylobacter jejuni,* e l'acido galatturonico presente nel *Synechococcus cianobatteri*, oppure uno o entrambi i fosfati possono essere assenti.

La caratterizzazione della struttura di nuove varianti naturali di lipide A è un filone di ricerca in grande sviluppo ed il gruppo di ricerca di Antonio Molinaro dell'Università di Napoli rappresenta un riferimento internazionale in questo campo.

Sono note varianti del lipide A che differiscono per il grado di fosforilazione, per la presenza di vari gruppi chimici legati ai fosfati e per la struttura, la lunghezza, il numero e la posizione delle catene di acidi grassi. Il lipide A di *E. coli* è quello con l'attività maggiore come attivante del TLR4 (agonista) ed è costituito da un disaccaride della glucosammina recante 4 catene lipidiche (2 delle quali ramificate) e fosforilato in C-1 e C-4' (Fig. 2).

L'analisi cristallografica dei complessi trimolecolari formati dal lipide A con il dimero MD-2.TLR4 ha rivelato come gli agonisti e gli antagonisti si leghino al recettore MD-2 in modi diversi. Nel caso degli antagonisti del TLR4, come la molecola sintetica Eritoran[13] ed il composto naturale lipide IVa (Fig. 2)[14], tutte e quattro le catene di acidi grassi sono inserite nella tasca idrofobica di legame del recettore MD-2 umano, mentre nel caso del lipide A da *E. coli* solo cinque catene lipidiche sono inserite all'interno della cavità di legame, mentre la sesta catena è esposta sulla superficie di MD-2. Nel primo caso (attività antagonista), il ligando occupa il sito di legame dell'MD-2 senza innescare la dimerizzazione del TLR4 e quindi la sua attivazione, mentre nel secondo caso (attività agonista) la catena lipofila esposta sulla superficie di MD-2 concorre a formare il nucleo idrofobico per l'interazione con il secondo recettore TLR4 e quindi innesca la formazione del dimero attivato (LPS.MD-2.TLR4)2.

È stato recentemente scoperto che il lipide IVa agisce come un antagonista sul sistema TLR4/MD-2 umano ma come agonista sul TLR4/MD-2 di topo[15]. Questa attività specie-specifica del lipide IVa è attribuita, tra l'altro, alle differenze nella forma della tasca idrofobica di legame dei recettori MD-2 umani e murini[16].

La recente conoscenza delle strutture cristallografiche del complesso attivato (LPS.MD-2.TLR4)$_2$ umano[17] e di topo[18], ha permesso la progettazione razionale di agonisti ed antagonisti del TLR4 basati su modifiche della struttura chimica del lipide A. Piccole modifiche, come per esempio la rimozione di uno dei due fosfati, hanno portato alla sintesi di analoghi non tossici del lipide A con attività agonista che attualmente sono utilizzati come adiuvanti vaccinali (cioè sostanze da formulare con il vaccino per aumentarne la potenza immunogenica)[19,20].

Altre modifiche strutturali del lipide A, come ad esempio la rimozione e modifica chimica di catene lipofile, hanno portato alla molecola sintetica Eritoran, con quattro catene, di cui una monoinsatura, che si è dimostrata molto attiva su modelli animali di sepsi acuta e shock settico, ma che non ha superato la fase clinica III e quindi non è divenuta farmaco[21].

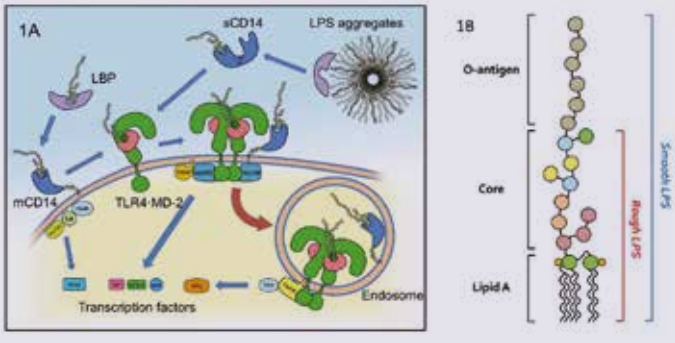


Fig. 1

A) Schema dell'attivazione del TLR4 da parte delle endotossine batteriche e della conseguente segnalazione intracellulare; B) struttura molecolare dell'LPS batterico

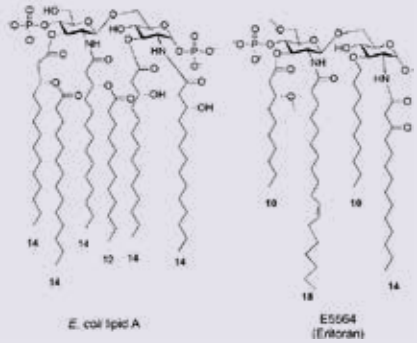


Fig. 2

Lipide A di *E. coli* (agonista del TLR4) e l'Eritoran (antagonista)

La mancanza di attività di questo antagonista del TLR4 nei pazienti affetti da setticemia, e quindi il fallimento della fase clinica, indica che le attuali strategie per bloccare il TLR4 possono e devono essere migliorate.
C'è dunque una crescente necessità a livello clinico e farmacologico di avere sostanze efficaci nel bloccare il segnale del TLR4.

LPS batterico: relazione tra le conformazioni molecolari e supramolecolari e l'attività biologica

Le conformazioni a minima energia di alcune varianti di lipide A sono state riportate in funzione del valore dell'angolo formato tra l'asse del disaccaride diglucosammina e le catene lipofile (*tilt angle*), le quali si trovano in disposizione parallela tra loro[22]. Nel caso del lipide A da *E. coli*, questo angolo è >50°, il che conferisce alla molecola una forma a tronco di cono (Fig. 3). Altre varianti hanno il *tilt angle* <25°, come ad esempio il lipide IVa e il lipide A da *R. sphaeroides* ed *R. capsulatus*. Questo valore di *tilt angle* è associato ad una forma cilindrica. Alcune varianti di lipide A con un angolo compreso tra 25-50°, come il lipide A monofosforilato, presentano una conformazione intermedia. La natura anfifilica dell'LPS e del lipide A, che sono formati da un parte polare ed una apolare, fa sì che entrambe le molecole in soluzione acquosa formino aggregati supramolecolari molto stabili, con valori di concentrazione micellare critica (CMC) molto bassi, nell'ordine del pico-molare (10^{-12} molare)[23]. La forma di questi aggregati è dipendente dalla conformazione molecolare del lipide A, variabile da lamellare

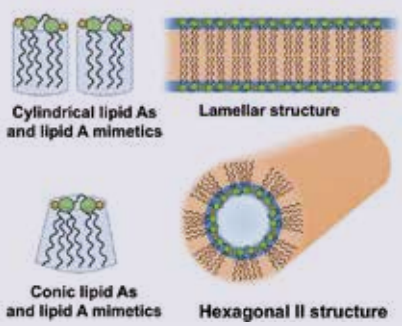


Fig. 3
Relazioni tra struttura chimica delle varianti di lipide A e le strutture degli aggregati in soluzione acquosa

per le specie di lipide A a forma cilindrica, a cubico o esagonale invertita II per le specie coniche (Fig. 3).
Sono state trovate delle importanti correlazioni tra le strutture degli aggregati supramolecolari delle varianti di lipide A e la relativa attività biologica: le molecole che danno origine ad aggregati lamellari (ad esempio le varianti con 4 e 5 catene lipofile), non sono in grado di attivare cellule immunocompetenti che esprimono il TLR4 ed hanno spesso attività di antagonisti[22], mentre le molecole i cui aggregati assumono strutture cubiche o esagonali (generalmente con 6 catene lipofile) sono molto attive come agonisti del TLR4. Questa correlazione tra struttura delle singole molecole (cilindrica o conica), degli aggregati supramolecolari (lamellari o cubici/esagonali) e l'attività biologica (antagonista o agonista), può essere estesa anche a molecole di sintesi che "mimano" la struttura del lipide A, come nel caso dell'Eritoran (vedi sopra) e di monosaccaridi con 3 catene lipofile (tipo i lipidi A di Gifu, detti composti GLA)[24] ed alcuni fosfolipidi con struttura non-zuccherina[25].

Il processo di "semplificazione molecolare" del lipide A

L'attività biologica delle endotossine batteriche e di loro parti (lipide A, LPS, e LOS) e delle varianti sintetiche del lipide A è determinata dalla somma di due fattori: 1) la geometria dell'interazione di singole molecole di lipide A o LPS con la cavità idrofobica del recettore MD-2; 2) la struttura tridimensionale degli aggregati, che molto probabilmente influenza i primi stadi del processo di riconoscimento molecolare dell'LPS e di estrazione di una singola molecola di LPS dagli aggregati, a carico delle proteine LBP e CD14[26,27]. Il disegno razionale di modulatori sintetici del TLR4 dovrebbe, in linea di principio, prendere in considerazione ed ottimizzare entrambi questi aspetti, ma in realtà è molto difficile, con le conoscenze attuali, una previsione affidabile della relazione struttura-attività per nuovi composti attivi sul TLR4.
Inoltre la sintesi delle varianti naturali del lipide A o di suoi mimetici è un vero e proprio incubo per il chimico organico: la preparazione delle due unità monosaccaridiche, dette donatore ed accettore di glicosile, richiede l'uso di un insieme di gruppi protettori ortogonali che aumentano il numero di passaggi sintetici

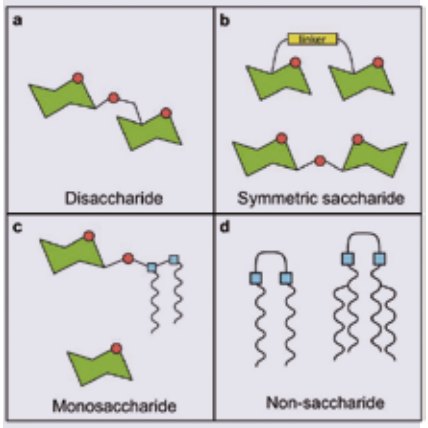


Fig. 4
Diversi approcci alla semplificazione strutturale del lipide A

e abbassano la resa finale. La presenza di gruppi fosfato ed esteri carbossilici nel lipide A finale richiede l'uso di condizioni di reazione particolarmente miti, non sempre conciliabili con i reattivi necessari alle reazioni. La sintesi inoltre prevede due reazioni di glicosilazione, una per unire il donatore all'accettore con un legame β(1-6) glicosidico, l'altra per introdurre il fosfato in posizione anomerica (α-1-fosfato). La stereochimica di entrambi questi legami glicosidici è molto importante per l'attività biologica[28]. Le sintesi sono dunque impegnative e lunghe con decine di passaggi[29]. Gli intermedi sintetici e le molecole finali sono inoltre composti anfifilici che tendono a formare micelle e aggregati complicando così ulteriormente la sintesi e l'uso finale delle molecole[24].
Per questi motivi si tende oggi a semplificare la struttura del lipide A, secondo una strategia comune allo sviluppo di farmaci derivanti da composti naturali a struttura particolarmente complessa. Sono state progettate e sintetizzate una serie di varianti semplificate del lipide A con lo scopo di preservarne parzialmente o totalmente l'attività biologica riducendone però la complessità chimica, e dunque rendendo più semplice la sintesi e migliorandone, dove possibile, le proprietà di solubilità. Sono state utilizzate diverse strade nella semplificazione strutturale del lipide A (Fig. 4): 1) la struttura disaccaridica è conservata e la sintesi è semplificata da una strategia convergente[30]; 2) la struttura del disaccaride naturale è modificata in strutture

simmetriche non naturali, anche utilizzando un linker di natura variabile per collegare le unità di monosaccaride[31,32,33]; 3) lo zucchero riducente del disaccaride è sostituito da agliconi di altra natura[34,35] o completamente rimosso [36,37,38]; 4) la struttura saccaridica viene sostituita in toto da un'altra molecola[39].

Glicolipidi anionici attivi sul TLR4

I modulatori chimici del TLR4 possono essere classificati anche in base alla loro natura cationica o anionica. I composti anionici di natura anfifilica (cioè costituiti da una parte polare, l'anione, ed una parte apolare, le catene grasse) descritti nella più recente letteratura scientifica sono rappresentati nella Fig. 5.

Sono stati recentemente sviluppati mimetici del lipide A basati sul disaccaride naturale trealosio[32] ed è stato studiato l'effetto della rigidità conformazionale di questi composti sulla loro attività sul TLR4 (Fig. 5). Le conformazioni di minima energia dei derivati del trealosio legati al recettore MD-2 umano presentano le due unità monosaccaridiche di glucosammina in una disposizione co-planare. Queste conformazioni presentano un'orientazione dello zucchero molto simile a quanto si trova nella conformazioni del lipide IVa legato all'MD-2 umano. Al contrario, gli autori sottolineano che quando le due unità monosaccaridiche sono mutuamente inclinate, come nel caso del lipide A naturale di *E. coli*, questa conformazione permette l'esposizione di una catena lipofila sulla superficie di MD-2, innescando, come descritto, la dimerizzazione e l'attivazione del TLR4. L'attività antagonista prevista dai calcoli di docking molecolare per i derivati del trealosio è stata confermata dai dati biologici. Tutti i composti hanno mostrato infatti un'attività antagonista nei confronti del TLR4 umano (hTLR4) e nessuna attività agonista in cellule modello HEK293 selettivamente ingegnerizzate con hTLR4. L'attività antagonista di questi composti è stata razionalizzata sulla base della rigidità conformazionale della struttura trealosio che una volta legato ad hMD-2, impedirebbe la dimerizzazione del complesso TLR4.MD[32].

Il nostro gruppo di ricerca ha sintetizzato due analoghi di lipide A (composti D1 e D7, Fig. 5) con simmetria rotazionale, utilizzando una strategia sintetica convergente[33]. Due unità monosaccaridiche di glucosio sono legate attraverso un linker simmetrico. Studi preliminari di modellistica molecolare hanno suggerito che il ponte diammidico tra i due monosaccaridi garantisce la flessibilità conformazionale necessaria per consentire alle catene lipofile di adattarsi nella cavità di legame di MD-2. Nel composto D7 ci sono due fosfati nelle posizioni C-4 e C-4', mentre in D1 abbiamo sostituito i gruppi fosfato con i gruppi bio-isosteri solfati, che si trovano in forma di anioni a pH neutro. In sistemi cellulari esprimenti il TLR4 il composto D1 ha mostrato una duplice attività: si comporta come un antagonista del TLR4 quando co-somministrato con LOS da *Neisseria meningitidis*, e come agonista del TLR4 agonista quando somministrato da solo[33]. Il meccanismo di azione di D1 è stato studiato nel dettaglio molecolare e gli esperimenti con recettori purificati (in collaborazione con J. Weiss e T. Gioannini dell'Università dell'Iowa, USA) hanno dimostrato che D1 inibisce l'interazione di LOS sia con CD14 che con il complesso MD-2.TLR4, presumibilmente occupando i recettori stessi siti di legame[33].

La complessità della struttura chimica del lipide A e di conseguenza la difficoltà della sintesi, hanno suggerito la progettazione e la sintesi di modulatori del TLR4 basati su strutture più semplici, per esempio monosaccaridi (Fig. 5). Molti derivati monosaccaridici in cui un aglicone lineare sostituisce lo zucchero riducente sono stati sintetizzati come mimetici del lipide A. Gli amminoalchil-glucosammina fosfati (AGPs) costituiscono una famiglia di modulatori del TLR4 in cui uno dei due monosaccaridi è sostituito da un amminoacido o altri agliconi legati alle catene lipofile (CRX-526 e CRX-527, Fig. 5)[40,41]. A seconda della lunghezza della catena lipofila gli AGPs si comportano da agonisti come il composto CRX-527[41,42] o antagonisti come nel caso di CRX526 (Fig. 5)[43].

Il lipide X (Fig. 5) è un composto naturale, precursore biosintetico del lipide A, ed è noto per possedere attività antagonista nei macrofagi murini[44]; è quindi stato utilizzato

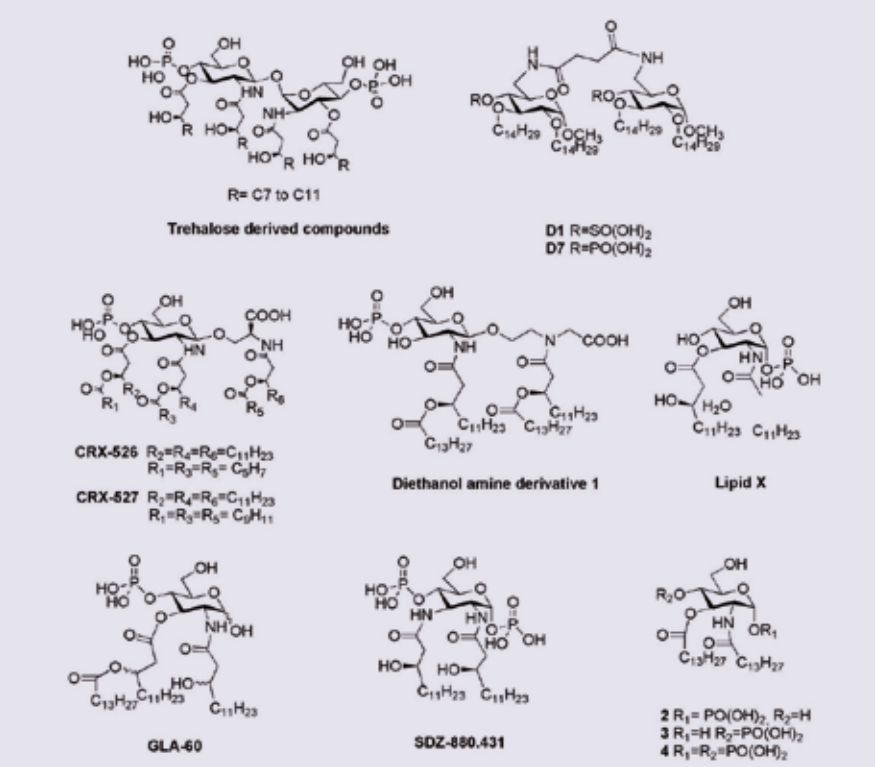


Fig. 5
Anfifili anionici attivi sul TLR4

come struttura base per sviluppare alcuni analoghi strutturali. Tra questi, una vasta gamma di composti denominati lipidi A di Gifu (GLA)[45,46], presentano lo stesso monosaccaride legato ad una serie di catene lipofile di struttura differente (Fig. 5). Le catene lipofile sono legate al nucleo zuccherino con legami esterei, ammidici, eterei ed amminici. Il GLA ha uno o due e gruppi fosfato nelle posizioni C-1 e/o C-4. La relazione struttura-attività è stata ampiamente studiata sui GLA. Il composto GLA-60 (Fig. 5) con due catene di acidi C14 in C-3 e un C14 lineare catena in C-2 ha mostrato attività di agonista del TLR4 nei macrofagi umani e di topo, mentre il composto SDZ-880.431 (Fig. 5)[47] ha mostrato l'attività antagonista più potente. Recentemente è stata studiata la correlazione tra le strutture chimiche di alcuni GLA, la conformazione dei loro aggregati in soluzione e la loro attività sul TLR4[24]. Come già descritto per le varianti naturali di lipide A, l'esistenza di una struttura multilamellare è tipica per i GLA di forma cilindrica e corrisponde ad una bassa attività sul TLR4 ed in alcuni casi ad un'attività antagonista. I GLA che adottano una forma conica, invece, formano aggregati supramolecolari monolamellari o non-lamellari ed hanno una spiccata attività agonista[25].

Il nostro gruppo ha recentemente sintetizzato i composti **2-4**[38] (Fig. 5) che rappresentano un'ulteriore semplificazione strutturale rispetto ai monosaccaridi GLA che a loro volta mimano il lipide. Il composto **4** con due fosfati, è risultato l'unico composto attivo come antagonista del TLR4, inibendo in modo dose-dipendente l'attivazione da parte dell'LPS del TLR4 in cellule HEK-blueTM e in macrofagi murini. Per ottenere maggiori informazioni sulle possibili interazioni del monosaccaride **4** con CD14 ed MD-2, abbiamo analizzato l'internalizzazione dei recettori CD14 e del complesso recettoriale MD-2.TLR4 indotta dalla somministrazione del composto **4** a macrofagi derivati dal midollo osseo di topi[38]. Gli esperimenti, in collaborazione con Francesca Granucci e Ivan Zanoni, hanno mostrato che **4** interagisce con alta affinità con entrambi i recettori CD14 ed MD-2.

Glicolipidi cationici attivi sul TLR4

La maggioranza degli anfifili cationici con attività sul TLR4 finora riportati in letteratura sono basati su strutture non saccaridiche. Poliammine anfifiliche modulano l'attivazione TLR4 operando a diversi livelli della via di segnalazione[48]. Il primo livello di azione si basa sulla formazione di aggregati stabili con LPS. La natura anionica ed anfifilica dell'LPS favorisce l'interazione ionica con molecole caricate positivamente, che possono dunque agire come "sequestranti" dell'LPS, impedendone l'interazione con i recettori LBP, CD14 ed MD-2 e neutralizzando la sua tossicità. Il decapeptide cationico Polimixina B (PMB) (Fig. 6) è noto per essere un sequestrante con un'elevata affinità per l'LPS. PMB inibisce la tossicità dell'LPS *in vitro* e in modelli animali di endotoxemia[49].

Tuttavia il PMB è utilizzato come antibiotico per applicazioni topiche poiché l'elevata tossicità ne preclude l'uso sistemico. Sono stati recentemente sviluppati derivati modificati del PMB non tossici, così come diverse categorie di anfifili cationici sintetici, tra cui alcune acil-omospermine[50] ed omospermine-sulfonamidi (Fig. 6)[51]. Gli anfifili cationici agiscono anche ad un secondo livello, competendo con l'LPS per il legame con i recettori LBP o CD14. Come esempio, la diC14-ammidina (Fig. 6), un lipide cationico con una testa polare e due catene lipofile, è un agonista del TLR4 ed induce una reazione infiammatoria simile all'LPS. Stimola la secrezione di citochine e chemochine in topo ed in cellule dendritiche umane, attivando la segnalazione del TLR4[52,53]. L'attività immunostimolante dei lipidi cationici è tuttavia generalmente debole e non è sufficiente affinché possano essere utilizzati come vaccini adiuvanti. Per questo motivo, la maggior parte delle formulazioni adiuvanti a base di liposomi cationici contengono anche componenti batterici come immunostimolatori. Tuttavia, recenti risultati positivi ottenuti combinando alcuni lipidi cationici (per esempio DOTAP e diC14-ammidina, Fig. 6) ed antigeni, suggeriscono che le formulazioni di adiuvanti basate sui soli anfifili cationici saranno possibili nel prossimo futuro[54]. Un'attività antagonista del TLR4 è stata trovata nella LipoFectamina™, una formulazione di liposomi cationici che aumenta la disponibilità di LPS alla membrana cellulare e sue successive incorporazioni[55]. È stato riportato che i complessi di LipoFectamina™ e LPS co-localizzano con il recettore CD14 sulla superficie dei macrofagi e all'interno delle cellule, ma non co-localizzano con il complesso TLR4.MD-2. Inoltre la modulazione dell'espressione di TLR4.MD-2 sulla superficie cellulare,

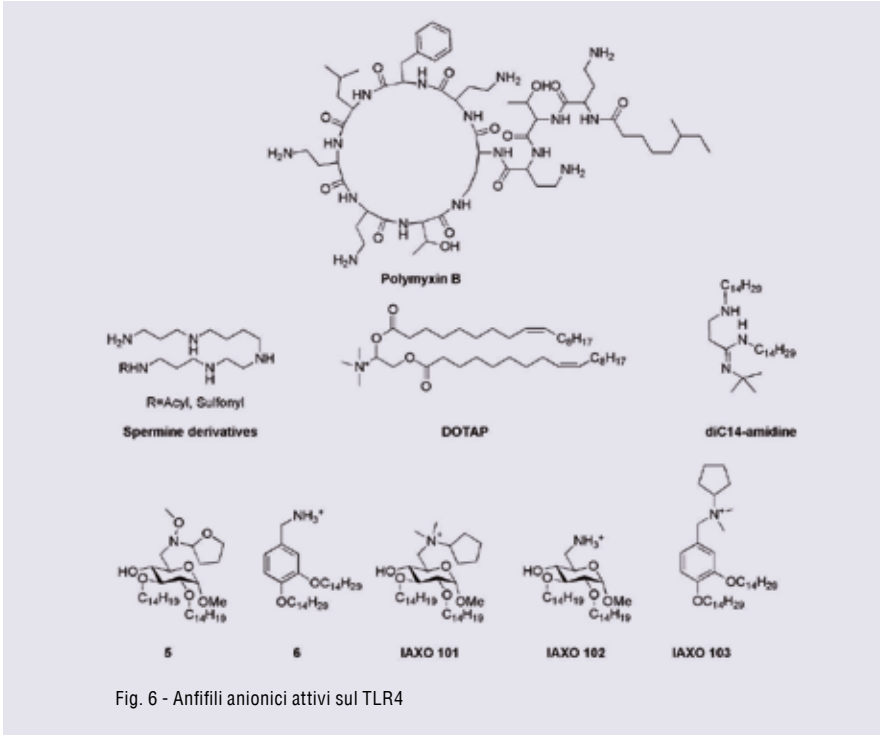


Fig. 6 - Anfifili anionici attivi sul TLR4

caratteristico dell'attivazione da LPS, non è stato osservato per i complessi LPS-LipoFectamina™, suggerendo che la LipoFectamina™ disaccoppia l'interazione LPS-CD14 da quella con TLR4.MD-2 sulla superficie cellulare. Da questi dati sembra probabile che l'interazione con CD14 sia fondamentale per l'azione antagonista della LipoFectamina™.

Analogamente, glicolipidi cationici sviluppati dal nostro gruppo di ricerca hanno una potente azione antagonista nei confronti del TLR4, probabilmente basata sul targeting del recettore CD14. Nel 2007 il nostro gruppo di ricerca ha casualmente scoperto che il glicolipide **5** (Fig. 6)[7] ha una debole attività antagonista del TLR4. Questo risultato ci ha spinto a sintetizzare glicolipidi di struttura simile, realizzando una piccola raccolta di glicolipidi (i composti IAXO[37] mostrati in Fig. 6). I composti IAXO-101 e IAXO-102, sono risultati non tossici, e dotati di una potente attività di antagonisti del TLR4. Questi composti sono tutti costituiti da una struttura di base di metil α-D-glucopiranoside con eteri a lunga catena nelle posizioni C-2 e C-3 e sostituito in posizione C-6 con un gruppo azotato: un sale di ammonio quaternario (IAXO101) o una ammina (IAXO102) protonata a pH fisiologico; IAXO103 e il composto **6** sono gli analoghi benzilammonici di IAXO101 e IAXO-102 in cui l'anello del monosaccaride è stato sostituito con un anello benzenico. Tra questi composti, IAXO102 e 103 sono risultati gli antagonisti più potenti sia *in vitro* che *in vivo*, con valori di IC_{50} rispettivamente di 5,5 e 1,7 μM, ed elevata attività in modelli *in vivo* di sepsi e shock settico[37]. Il meccanismo di azione dei composti tipo IAXO è stato studiato con esperimenti biochimici con recettori purificati e tramite esperimenti di interazione ligando/proteina con NMR, ed i risultati hanno mostrato come gli IAXO abbiano una maggiore affinità per CD14 che per MD-2. Il composto IAXO-101 si è mostrato attivo nel ridurre o eliminare del tutto il dolore neuropatico[56], una delle patologie del sistema nervoso centrale in cui il TLR4 sembra giocare un ruolo essenziale, in modelli di topo ed i composti IAXO-102 e 6 (Fig. 6) si sono rivelati attivi in modelli sperimentali di neuroinfiammazione (dati ancora non pubblicati, in collaborazione con Massimiliano De Paola e Caterina Bendotti, Istituto Mario Negri, Milano).

Composti cationici attivi sul TLR4 sono stati sviluppati anche a partire da peptidi antimicrobici sintetici che riproducono la regione che lega l'LPS della proteina di Limulus anti-LPS (LALF). Tali peptidi sono in grado di neutralizzare le endotossine batteriche[57]. La sequenza completa del dominio di legame con l'LPS è stata riprodotta in un peptide ciclico chiamato cLALF22, che ha mostrato un'alta affinità di legame per il lipide A[58,59]. Recenti studi hanno dimostrato che la neutralizzazione di LPS da parte dei peptidi è associata ad una fluidificazione delle catene lipofile dell'LPS, da una forte interazione elettrostatica tra i due composti e da un drastico cambiamento del tipo di aggregati di LPS, da cubici a multilamellari, con conseguente inibizione dell'interazione con LBP e altre proteine di mammifero[60]. Un polipeptide sintetizzato di recente[61], neutralizza le risposte infiammatorie innescate sia da batteri Gram-negativi (*Salmonella enterica*) che da Gram-positivi (*Staphylococcus aureus*) e riduce i livelli di citochine infiammatorie in modelli murini di sepsi.

Conclusioni e prospettive future

Come discusso in questa review, il rapporto tra struttura chimica ed attività biologica/farmacologica (SAR) di modulatori del TLR4 basati sulla struttura del lipide A, è determinato da due fattori strettamente correlati: la forma tridimensionale assunta dagli aggregati in soluzione e l'orientamento della molecola nel sito di legame dei due recettori principali CD14 e MD-2. Lo stato di aggregazione e la forma degli aggregati influenzano maggiormente le prime fasi del riconoscimento molecolare dell'LPS da parte di LBP e altre proteine del siero, come l'ovalbumina, che estraggono monomeri di LPS dagli aggregati in soluzione.

Il secondo fattore è legato al riconoscimento molecolare specifico del lipide A da parte delle proteine CD14 ed MD-2, che precede immediatamente la formazione del complesso attivato $(LPS.MD\text{-}2.TLR4)_2$. Al variare del rapporto tra il volume della parte lipofila (le catene aciliche) e idrofila (la parte zuccherina e i fosfati) del lipide A, si passa da un'attività antagonista (legata ad una forma cilindrica della molecola) ad un'attività agonista (legata ad una forma conica). Questo paradigma ha finora guidato il disegno razionale di agonisti ed antagonisti del TLR4 basati su anfifili anionici che mimano il lipide A o il suo precursore monosaccaridico, il lipide X. Nel caso degli anfifili cationici, ancora mancano regole altrettanto precise per la progettazione razionale di modulatori del TLR4 ed il successo finora avuto nello sviluppo di agonisti ed antagonisti si è basato principalmente su un approccio sperimentale per tentativi successivi ed errori.

Tuttavia, mentre gli agonisti sintetici del lipide A ottenuti secondo l'approccio razionale descritto sono già usati in clinica come adiuvanti vaccinali, il più potente antagonista del TLR4 basato sullo stesso approccio non si è dimostrato sufficientemente attivo sull'uomo e non ha passato la fase di sperimentazione clinica III come farmaco anti-sepsi. Sembra, dunque, che il livello attuale di conoscenza dei meccanismi molecolari della segnalazione del TLR4 sia ancora incompleto. Nuove strategie sono quindi necessarie nella progettazione di antagonisti del TLR4. Un nuovo approccio è suggerito da studi più recenti sulla modulazione del TLR4 da parte di composti sintetici, in particolare alcuni anfifili cationici (ad esempio la LipoFectamina™, ed i composti IAXO) ed anfifili anionici a base di monosaccaridi (ad esempio il composto 4), i quali sembrano avere una maggiore affinità per CD14 che per MD-2.

Recenti dati di letteratura indicano che CD14 è una molecola versatile con molteplici funzioni[62], con una serie di funzioni oltre a quella di assistere la presentazione dell'endotossina al TLR4. Il CD14 regola il ciclo di vita delle cellule dendritiche attraverso una via del segnale indipendente da quella del TLR4 che coinvolge l'attivazione del fattore nucleare di attivazione delle cellule T (NFAT)[63]. CD14 è dunque anch'esso un target emergente in diverse patologie, tra cui la sepsi, e la scoperta di vie del segnale attivate esclusivamente dalla stimolazione di CD14 è un passo importante verso lo sviluppo di potenziali farmaci che interferiscano con questo segnale.

Probabilmente, per un targeting più efficace della via del TLR4 sarà necessario utilizzare sinergicamente sostanze che interferiscano con l'attività del CD14 e questa potrebbe essere la chiave per arrivare finalmente a farmaci attivi contro le patologie acute e croniche causate dall'attivazione del TLR4.

BIBLIOGRAFIA

[1]S. Akira, K. Takeda, *Nat. Rev. Immunol.*, 2004, **4**(7), 499.
[2]A. Poltorak *et al., Science,* 1998, **282**(5396), 2085.
[3]B. Beutler *et al., Journal of Endotoxin Research*, 2001, **7**(4), 277.
[4]E. Jeong, Y.J. Lee, *Yonsei Med. J.*, 2011, **52**(3), 379.
[5]K. Lucas, M. Maes, *Mol. Neurobiol.*, 2013, **48**(1), 190.
[6]S.K. Cribbs, G.S. Martin, *Crit. Care Med.*, 2007, **35**(11), 2646.
[7]F. Peri, V. Calabrese, *Journal of Medicinal Chemistry,* 2014, **57**(9), 3612.
[8]R. Jerala, *Int. J. Med. Microbiol.*, 2007, **297**(5), 353.
[9]R. Schumann *et al., Science,* 1990, **249**, 1429.
[10]S.R. Wright *et al., Science*, 1990, **249**, 1431.
[11]R. Shimazu *et al., The Journal of Experimental Medicine*, 1999, **189**(11), 1777.
[12]L.A.J. O'Neill, *Nat. Rev. Immunol.*, 2007, **7**, 353.
[13]H. Kim *et al., Cell,* 2007, **130**(5), 906.
[14]U. Ohto *et al., Science*, 2007, **316**(5831), 1632.
[15]J. Meng *et al., J. Biol. Chem.*, 2010, **285**(36), 27935.
[16]C. Walsh *et al., J. Immunol.*, 2008, **181**(2), 1245.
[17]B. Park *et al., Nature,* 2009, **458**(7242), 1191.
[18]U. Ohto *et al.,* Proc. of the National Academy of Sciences, 2012.
[19]W.S. Bowen *et al., Sci. Signal.,* 2012, **5**(211), ra13.
[20]V. Mata-Haro *et al., Science*, 2007, **316**(5831), 1628.
[21] A. Barochia *et al., Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 2011, **7**(4), 479.
[22]K. Brandenburg, A. Wiese, *Current Topics in Medicinal Chemistry,* 2004, **4**(11), 1127.
[23]Endotoxins: Structure, Function and Recognition (Subcellular Biochemistry Series), X. Wang, P.J. Quinn (Eds.), Springer, 2010, vol. 53, 1.
[24]K. Brandenburg *et al., Biophysical Journal,* 2002, **83**(1), 322.
[25]U. Seydel *et al., European Journal of Immunology,* 2003, **33**(6), 1586.
[26]A.B. Schromm *et al., European Journal of Biochemistry,* 2000, **267**(7), 2008.
[27]T. Gutsmann *et al., International Journal of Medical Microbiology*, 2007, **297**(5), 341.
[28]E. Rietschel *et al., FASEB J.*, 1994, **8**(2), 217.
[29]K. Fukase *et al., Tetrahedron*, 1998, **54**(16), 4033.
[30]Y. Zhang *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(16), 5200.
[31]J.D. Lewicky *et al., Carbohydrate Research*, 2011, **346**(13), 1705.
[32]D. Artner *et al., ACS Chemical Biology,* 2013, **8**(11), 2423.
[33]M. Piazza *et al., ChemMedChem*, 2012, **7**(2), 213.
[34]J.D. Lewicky *et al., Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2013, **21**(8), 2199.
[35]Z.-H. Jiang, *et al., Tetrahedron,* 2002, **58**(43), 8833.
[36]F. Peri *et al., Bioorg. Med. Chem.*, 2006, **14**(1), 190.
[37]M. Piazza *et al., J. Med. Chem.*, 2009, **52**(4), 1209.
[38]R. Cighetti *et al., Chembiochem*, 2014, **15**(2), 250.
[39]E. Lien *et al., J. Biol. Chem.,* 2001, **276**(3), 1873.
[40]D.A. Johnson *et al., Journal of Medicinal Chemistry*, 1999, **42**(22), 4640.
[41]D.A. Johnson *et al., Current Topics in Medicinal Chemistry,* 2008, **8**(2), 64.
[42]J.R. Baldridge *et al., Expert Opin. Biol. Th.,* 2004, **4**(7), 1129.
[43]M.M. Fort *et al., Journal of Immunology,* 2005, **174**(10), 6416.
[44]C. Lam *et al., Infection and Immunity*, 1991, **59**(7), 2351.
[45]K. Funatogawa *et al., Infect. Immun.*, 1998, **66**(12), 5792.
[46]A.L. Van Dervort *et al., J. Immunol.*, 1992, **149**(1), 359.
[47]C.L. Manthey *et al., J. Exp. Med.*, 1993, **178**(2), 695.
[48]C. Lonez *et al., Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, **64**(15), 1749.
[49]D.C. Morrison *et al., Immunochemistry,* 1976, **13**(10), 813.
[50]K.A. Miller *et al., Journal of Medicinal Chemistry*, 2005, **48**(7), 2589.
[51]M.R. Burns *et al., Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, **50**(4), 877.
[52]T. Tanaka *et al., European Journal of Immunology*, 2008, **38**(5), 1351.
[53]A. Wilmar *et al., Vaccine*, 2012, **30**(2), 414.
[54]W. Chen *et al., Cancer Immunol. Immunother.*, 2008, **57**(4), 517.
[55]J.R. Eldstrom *et al., Biotechniques,* 2000, **28**(3), 510.
[56]I. Bettoni *et al., Glia*, 2008, **56**(12), 1312.
[57]T. Schuerholz *et al., Critical Care*, 2012, **16**(2), 207.
[58]M.G. Vallespi *et al., Clin. Diagn. Lab. Immun.*, 2000, **7**(4), 669.
[59]C. Ried *et al., Journal of Biological Chemistry*, 1996, **271**(45), 28120.
[60]Y. Kaconis *et al., Biophysical Journal* 2011, **100**(11), 2652.
[61]L. Heinbockel *et al., Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2013, **57**(3), 1480.
[62]I. Zanoni *et al., Cell*, 2011, **147**(4), 868.
[63]I. Zanoni *et al., Nature*, 2009, **460**(7252), 264.

Small-molecule Toll-like Receptor 4 (TLR4) Modulators: New Therapeutic Perspectives

A growing body of data suggests that therapies based on Toll-like Receptors (TLR) targeting, in particular TLR4, holds promise in treating autoimmune and inflammatory pathologies still lacking specific treatment, included several rare diseases. While TLR4 activators (agonists) have already found successful clinical application as vaccine adjuvants, the use of TLR4 blockers (antagonists) as antisepsis agents or as agents against inflammatory diseases (including arthritis, multiple sclerosis, neuroinflammations) and cancer is still at a preclinical phase of development. This minireview focuses on recent achievements on the development of TLR4 modulators based on Lipid A structure simplification, in particular on compounds having disaccharide or monosaccharide structures. As the TLR4 activity of natural TLR4 ligands (lipopolysaccharide, LPS and its biologically active part, the Lipid A) depends on both the structure of endotoxin aggregates in solution and on single-molecule interaction with MD-2 and CD14 receptors, the rational design of TLR4 modulators should in principle take into account both these factors. In the light of the most recent advances in the field, in this minireview we discuss the structure-activity relationship in simplified Lipid A analogues, with cationic or anionic amphiphilic structures.

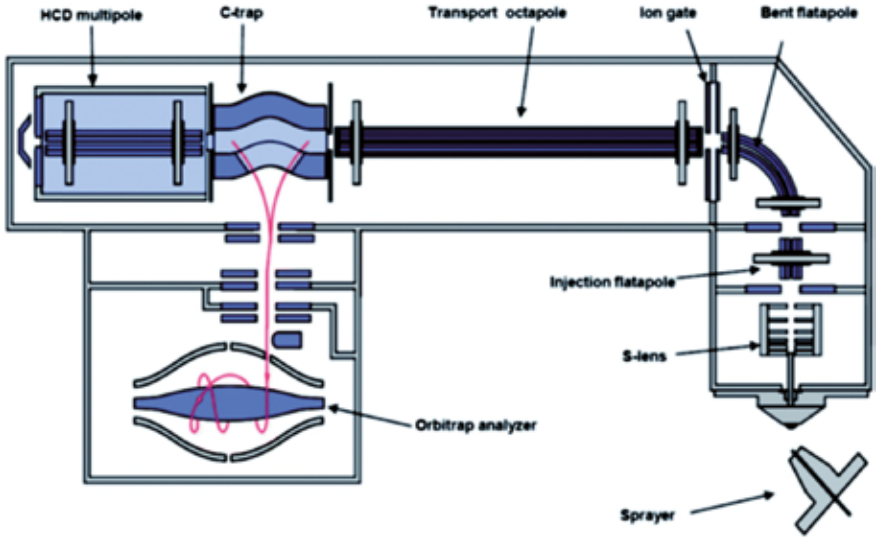
FRANCESCO PERI

DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE E BIOSCIENZE
UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

FRANCESCO.PERI@UNIMIB.IT

CHIARA BIGNARDI - ANTONELLA CAVAZZA - CLAUDIO CORRADINI - PAOLA SALVADEO

CHARACTERIZATION OF FOOD-CONTACT POLYCARBONATE BY UHPLC/MS



Construction details of the Q-Exactive

IN THIS WORK, A NEW LINE OF HYBRID HIGH RESOLUTION-MASS SPECTROMETER WAS EMPLOYED FOR CHARACTERIZATION OF FOOD-CONTACT POLYCARBONATE. AFTER A TOTAL DISSOLUTION OF THE PLASTIC MATERIAL AND THE EXTRACTION OF ITS COMPONENTS, DATA-DEPENDENT EXPERIMENTS WERE CONDUCTED WITH THE AIM OF UNEQUIVOCALLY IDENTIFYING PLASTIC ADDITIVES, POTENTIAL BPA-POLYCARBONATE DEGRADATION PRODUCTS AND ORGANIC DYES

Food contact materials are all materials and articles intended to come in contact with food, such as packaging and containers, kitchen equipment, cutlery and dishes. The safety of materials in contact with food must be evaluated as molecules can migrate from materials into food. Plastic additives, which are present in small amounts in plastics (generally ranging from 0.1% and 1%) are dispersed in the polymer matrix to avoid effects like the thermo-oxidative deterioration, which initiates scission and cross-linking of the macromolecular chains and, consequently, the deterioration of the polymer. The polymer has got an inert structure with a high molecular weight. Since the organism cannot absorb molecules with a molecular weight greater than 1,000 Da, the polymer represents a low potential risk for human health. On the contrary, as plastic additives have generally low molecular weight, they represent potential migrants from plastics into foods and, for this reason, a potential risk for human health. Moreover, in polymer matrices it is possible to find colorants, monomers and oligomers that have not reacted in the polymerization reactions, and non-intentionally added substances (NIAS) such as impurities of plastic additives. In order to protect consumer, European Commission Directives 1935/2004/CE, 2023/2006/CE and 10/2011/UE are the most important regulations that governs plastic materials intended to come in contact with food. The last one, Directive 10/2011/UE, also defined as Plastic Implementation Measure (PIM), summarizes a guideline concerning the manufacture of plastic to come in contact with food. Regarding colorants, they are regulated by the national legislation; in particular, in Italy, all colorants (organic and inorganic) can be used providing that no migration occurs in food or in simulants. Polycarbonate is a very widespread plastic, and the ubiquity of its monomer bisphenol A in the environment is a worldwide scientific and public concern due to the persistence and endocrine disrupting properties of this compound.

*Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

Until now, a lot of scientific data regarding bisphenol A and plastic additives migration in food simulants are reported[1]. However, characterization of plastic material composition is of paramount importance considering the possible occurrence of the several unknown molecules above cited.
In this work, a new line of hybrid high resolution mass spectrometer (Q-Exactive) after capillary-UHPLC separation was exploited for characterization of BPA-polycarbonate employed for food contact. Data-dependent experiments (DDA) for targeted and untargeted analysis were employed after a total dissolution of polycarbonate samples and extraction of its components without any other sample treatment. In the field of food-contact plastics the utility of this acquisition mode has not yet been evaluated and exploited[2]. DDA combined with high mass accuracy of orbitrap technology allowed to identify for the first time some possible polycarbonate degradation products and organic colorants. As the best's author knowledge there are no scientific data about organic colorants effectively used in polycarbonate plastics intended to come in contact with food. Organic colorants are generally low-molecular weight compounds and, for this reason, represent a potential risk for human health. This project can be useful for supporting food companies which have obtained declarations of conformity for plastic material involved in food processing but are not aware of its composition.

Caratterizzazione di materiale plastico destinato al contatto con alimenti mediante UHPLC/MS

Il presente lavoro riguarda la caratterizzazione di materiale plastico in policarbonato destinato al contatto con gli alimenti. A tal fine è stato utilizzato uno spettrometro di massa ibrido ad alta risoluzione. Dopo la completa dissoluzione del materiale plastico ed estrazione dei componenti sono stati identificati additivi plastici, coloranti organici e potenziali prodotti di degradazione.

REFERENCES

[1]A. Ballesteros-Gómez, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 449.
[2]C.W. Klampfl, *Trends Anal. Chem.*, 2013, **50**, 53.

CHIARA BIGNARDI, ANTONELLA CAVAZZA, CLAUDIO CORRADINI, PAOLA SALVADEO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI PARMA

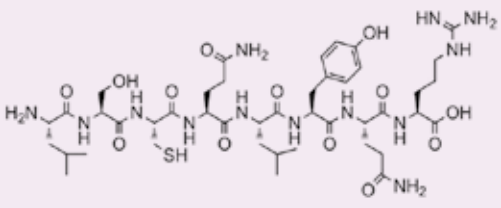
BIGNARDICHIARA@ALICE.IT

ADDOLORATA CAZZATO - GIUSEPPE CANNAZZA - GLAUCO PONTERINI - CHIARA MARRACCINI - SILVIA PIRONDI - FILIPPO GENOVESE - MARIA PAOLA COSTI

EVALUATION OF LR STABILITY BY LC CHIP Q-TOF

AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF LR PEPTIDE CELL PENETRATION BY LC-MS/MS

IN THE PRESENT WORK THE DEGRADATION PROFILE OF AN ANTICANCER PEPTIDE IN DIFFERENT BIOLOGICAL MATRIXES LIKE DMEM (DULBECCO'S MODIFIED EAGLE MEDIUM) AND CELL LYSATES BY LC CHIP Q-TOF WAS SHOWN. SUBSEQUENTLY, AN LC-MS/MS METHOD FOR THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF LR IN CELL LYSATES WAS DEVELOPED AND FULLY VALIDATED



LR peptide

*Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

Recently it has been published the synthesis of an octapeptide (LR) which is able to inhibit human thymidylate synthase (hTS) enzyme[1]. Human thymidylate synthase (hTS) is an enzyme of the folate metabolic pathway that plays a key role in DNA synthesis: it catalyzes the reaction converting 2'-deoxyuridine-5'-monophosphate (dUMP) to 2'-deoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP) and it is assisted by N^5,N^{10}-methylenetetrahydrofolate (MTHF) as a cofactor[2]. hTS was found over-expressed in many cancers, including ovarian cancer and, for this reason, has become a drug target for several clinically relevant anti-tumoral drugs[2]. Several inhibitors of hTS are widely used in chemotherapy, therefore, the identification of new compounds able to inhibit hTS is an important topic of pharmaceutical research[3].
Recently, LR oligopeptide was designed to specifically target the protein-protein interface of hTS stabilizing the inactive form of the enzyme[1]. The mechanism of inhibition of hTS involves selective binding to a previously undescribed allosteric binding site at the dimer interface of the di-inactive form of the enzyme that involves stabilization of an inactive form of the catalytic protein. In contrast to classical TS inhibitors the lead compound (LR, primary sequence: LSCQLYQR) showed inhibition of cell growth of both cisplatin-sensitive and cisplatin-resistant ovarian cancer cell lines inhibiting intracellular TS avoiding induction of hTS over-expression[1].
Although its cytotoxic effect was evident in treated cells, no information concerning the stability in water solution, in culture medium and in cell lysates or the efficiency of internalization within the cells was still available. As the majority of peptides, LR cannot cross the cell membrane and needs a protein-specific delivery system to be transported within the cells; therefore to test the effects of LR on cell growth, it was employed a surfactant as delivery system, that did not alter cell growth itself[4,5]. Exploited the fusion, the peptide is released into the cytoplasm of cells.
Recently LC coupled to mass spectrometry detection is widely employed to evaluate low levels of pharmaceutics in different biological matrices, instead of the classical immunological methods. LC-QTOF and LC-MS/MS are powerful tools to elucidate degradation products and to quantify intracellular concentration of pharmaceutics when they are applied to cell lines to test their pharmacological *in vitro* activity[4-8].
The first part of this study has been focused to elucidate the degradation profile of LR peptide in different biological matrixes like DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) and cell lysates by LC Chip Q-TOF, identifying its major degradation products. Subsequently, an LC-MS/MS method was developed and validated for the quantitative analysis of LR in cell lysates. An on-line solid phase extraction procedure was employed to reduce the matrix effect and to increase the recovery. Separation of the target peptide and IS was achieved employing C18 column with a gradient elution of mobile phase consisted of 0.1% formic acid and acetonitrile. Sample preparation was optimized in order to precipitate untargeted proteins and to remove interferences from samples. LR peptide was quantified by multiple reaction monitoring mode (MRM). The method was fully validated and it resulted to be selective and linear. The precision, accuracy, recovery and matrix effect were in acceptable range. The fully validated method has been applied to evaluate LR concentration inside cisplatin resistant ovarian cancer cells (C13 cell lines) after different time sets of incubation with the protein transfection system.
In conclusion, using LC-Chip Q-TOF it was possible to identify LR major degradation products; while applying the fully validated LC-MS/MS method it was possible to quantify LR penetration inside ovarian cancer cells, suggesting that the delivery system used represents an effective strategy to deliver the drug inside cells.

REFERENCES

[1] D. Cardinale *et al., Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2011, **108**, E542.
[2] R. Metzger *et al., J. Clin. Oncol. Off. J. Am. Soc. Clin. Oncol.*, 1998, **16**, 309.
[3] E. Chu *et al., Cancer Chemother. Pharmacol.,* 2003, **52**, 80.
[4] M.C. Shin *et al., J. Biomed. Mater. Res.* A, 2013.
[5] S.H. Lee *et al., Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2013, **85**, 5.
[6] K.J. Bronsema *et al., Anal. Chem.,* Sep. 2013, **85**, 9528.
[7] M. Rauh *et al., J. Chromatogr.* B, 2012, **883**, 59.
[8] J.A. Gomez *et al., Pharm. Basel Switz.*, 2010, **3**, 3594.

Studio della stabilità di un peptide anticancro in differenti matrici biologiche e sua successiva quantificazione all'interno di cellule di cancro ovarico

Nel presente lavoro è stato studiato il profilo degradativo di un peptide antitumorale in diverse matrici biologiche. Successivamente è stato sviluppato e validato un metodo LC-MS/MS che ha permesso di quantificare la penetrazione del peptide all' interno di cellule di cancro ovarico supportata da un delivery system

ADDOLORATA STEFANIA CAZZATO[1], GIUSEPPE CANNAZZA[1], GLAUCO PONTERINI[1], CHIARA MARRACCINI[1], SILVIA PIRONDI[1], FILIPPO GENOVESE[2], MARIA PAOLA COSTI[1]

[1]DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

[2]CENTRO INTERDIPARTIMENTALE GRANDI STRUMENTI (CIGS) MODENA

ADDOLORATASTEFANIA.CAZZATO@UNIMORE.IT

DONATO CALABRIA - MARA MIRASOLI - LAURA ANFOSSI - MARTINA ZANGHERI - CINZIA PASSINI - FABIO DI NARDO
CRISTINA GIOVANNOLI - CLAUDIO BAGGIANI - ALDO RODA

CHEMILUMINESCENCE MULTIPLEX LATERAL FLOW IMMUNOASSAYS

LFIA IS A TECHNOLOGY CURRENTLY WIDELY APPLIED OUT OF LABORATORY ENVIRONMENTS. ENZYMES CAN BE USED AS TRACERS IN LFIA, COUPLED WITH CHEMILUMINESCENCE DETECTION, TO OBTAIN QUANTITATIVE INFORMATION, EVEN IN MULTIPLEX ASSAYS

Immunoassays are well-established bioanalytical assays that are being employed since several decades for screening purposes, owing to their high specificity, low limits of detection and amenability for high trhoughput analyses. Nowadays, the enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) on microtiter plate formats or employing automated instrumentation are commonly employed for screening purposes in diagnostics, biomedical research, agrofood and environmental applications.

Nevertheless, the need for point-of-use applications (i.e., the analysis of samples directly at the site where they are obtained) has prompted the development of portable and simple-to-use formats. Immunochromatographic techniques (Lateral Flow Immunoassays, LFIA), in which the test sample flows by capillary forces along a prefabricated strip containing dry reagents that are activated by applying the fluid sample, are the most successful format for on-field immunoassays[1]. Lateral flow through the membrane strip expedites the immunological reaction and enables the *in situ* separation of bound and unbound immunoreagents, allowing for one-step analysis. These tests are mostly based on visual evaluation of the results and provide yes/no answer, exhibiting sensitivities lower than those associated with the traditional ELISA formats. As shown in Fig. 1, LFIA strips are composed of porous nitrocellulose membrane on which specific immunoreagents are immobilized in definite areas (lines), as well as an absorbent pad (generally made of cellulose) to drive sample flowing and a sample pad (generally made of glass fibre) on which immunoreagents are deposited and result to be flowed along the strip upon sample application (Fig. 1).

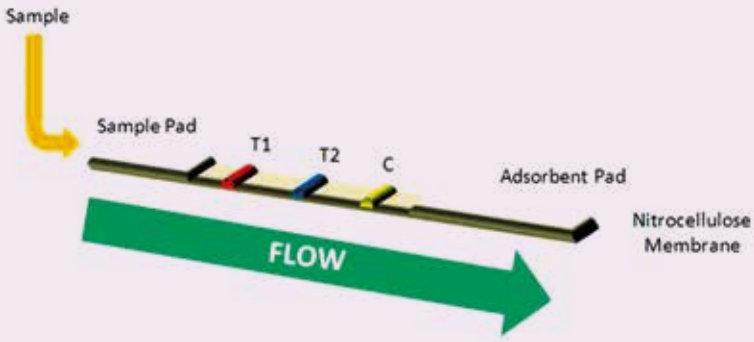


Fig. 1
Multiplex LFIA strip for the quantitative detection of two analytes. Upon sample addition, immunoreagents deposited on the sample pad are flowed along the strip. Specific immunoassays occur in correspondence of each T-line (in this case two analytes are detected). C-line is used for confrmation of correct assay performance and for normalization purposes. The adsorbent pad drives fluids flow by capillary forces

Several LFIA assays were developed for agrofood applications, such as detection of toxins and contaminants in food, for example mycotoxins in cereals[2]. Mycotoxins are low molecular weight natural compounds, produced as secondary metabolites by filamentous fungi. Many mycotoxins display overlapping toxicity to animals and humans and they can be found in agricultural commodities, such as corn, wheat and cereals products[3]. Higher incidences of severe pathologies in humans were found in populations chronically exposed to contaminated food. In particular, aflatoxins and fumonisins are two mycotoxins produced by *Aspergillus and Fusarium* species respectively; they are known for their acute toxic, immunosuppressive and carcinogenic effects. The ability to rapidly detect mycotoxins in feed and food is important to limit hazards for human health. The European Union has established maximum residue limits (MRLs) of these mycotoxins in corn-derived foodstuff[4]. Several methods for mycotoxins determination have been developed such as chromatography-based methods and immunochemical assays, which

*Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

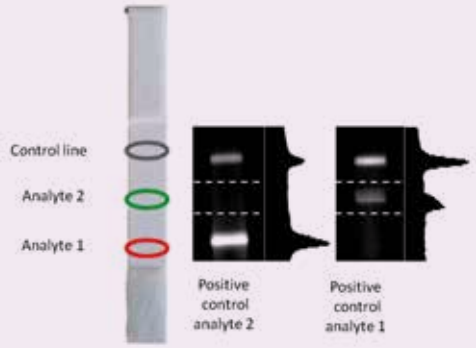


Fig. 2
Left: layout of a multiplex LFIA strip for the quantitative detection of two mycotoxins employing CL detection. Being the immunoassays in competitive format, the signal intensity in correspondence of the T-line decreases at increasing amounts of analyte in the sample, as shown in right panels

however are not suited for point-of-use applications[5] . Therefore, several LFIA assays have been developed for screening purposes. As mycotoxins are low-molecular-mass compounds, immunoassays in competitive formats should be conceived to measure them. In the indirect competitive LFIAs, a mycotoxin-carrier protein (e.g., bovine serum albumin, BSA) conjugate is immobilized on the nitrocellulose strip in the area called "Test line" or "T-line", while a labelled anti-analyte antibody is deposited on the sample pad. Upon application of the sample, the antibody is resuspended and flowed along the strip. When reaching the T-line, a competition occurs between immobilized and free analyte for binding to the labeled antibody, thus producing a typical calibration curve in which the analytical signal decreases with increasing amount of analyte in the sample. It is possible to develop multiplexed assays by depositing different BSA-labelled mycotoxins in consecutive T-lines and a mixture of their respective labelled anti-analyte antibodies on the sample pad. Finally, a secondary anti-species antibody, able to capture any excess of the anti-analyte labeled antibody, is immobilized on an area called "Control line" (C-line) (Fig. 1). The C-line signal is employed both as a check, providing confirmation of the correct development of the assay (reagents and materials integrity), and as a normalization factor.

As conventional LFIA based on colloidal gold tracers that generate colour signals perceptible to the naked eye are available mostly for qualitative analyses and exhibiting rather low sensitivity, alternative and more sensitive detection systems have been employed, such as photoluminescence or electrochemical measurements[6]. As in enzyme-linked immunosorbent assays (ELISA), enzymes can be used as tracers in LFIA, coupled with chemiluminescence (CL) detection[7,8]. Chemiluminescence, a phenomenon in which photons are produced by a chemical reaction, offers undoubted advantages over other optical detection methods, such as photoluminescence: relatively simple instrumentation required, low detection limits (due to high signal-to-noise ratio) and high specificity[9]. Since a particular sample geometry is not a critical requirement and no excitation source is needed, CL detection is particularly suited to point-of-care and miniaturized analytical tools. One of the most frequently used enzyme labels in CL detection is Horseradish Peroxidase (HRP), which catalyzes the oxidation of luminol in presence of H_2O_2, leading to photons emission. It is possible to ameliorate the analytical performance of HRP-catalized reaction by using enhancers, such as substituted phenols and boronic acids, and N-alkyl phenothiazines as nucleophylic acylation catalysts, greatly increasing the light output and extending the duration of the reaction kinetics.

The use of CL detection enables obtainment of quantitative LFIA assays, since digital images of the LFIA strip can be acquired upon CL cocktail addition (employing in this work a portable ultrasensitive CCD-based "contact" imaging device) and elaborated to obtain signal intensities in correspondence of each line (Fig. 2).

The assay involved a simple extraction of mycotoxins from maize flour samples followed by their detection by a multiplex competitive immunoassay with chemiluminescent (CL) detection employing ready-to-use analytical cartridges.

REFERENCES

[1]G.A. Posthuma-Trumpie *et al., Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **393**, 569.
[2]L. Anfossi *et al., Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 467.
[3]M.E. Bezeria da Rocha *et al., Food Control*, 2014, **36**, 159.
[4]F. Cheli *et al., Food Control*, 2014, **37**, 315.
[5]P. Wiemann, N.P. Keller, *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.*, 2014, **41**, 301.
[6]M. Mirasoli *et al., J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2014, **87**, 36.
[7]I.-H. Cho *et al., Anal. Chim. Acta*, 2009, **632**, 247.
[8]M. Mirasoli *et al., Biosens. Bioelectron.*, 2012, **32**, 283.
[9]A. Roda *et al., Anal. Chim. Acta*, 2005, **541**, 25.

Lateral Flow Immunoassays e chemiluminescenza per analisi multiplex

La LFIA è una tecnologia ampiamente utilizzata in ambienti al di fuori dei laboratori. Gli enzimi possono essere utilizzati come traccianti, accoppiati con una rivelazione in chemiluminescenza per ottenere un'informazione quantitativa, anche in analisi multiplex.

DONATO CALABRIA[1], MARA MIRASOLI[1], LAURA ANFOSSI[2], MARTINA ZANGHERI[1], CINZIA PASSINI[2], FABIO DI NARDO[2], CRISTINA GIOVANNOLI[2], CLAUDIO BAGGIANI[2], ALDO RODA[1]

[1]DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN" UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

[2]DIPARTIMENTO DI CHIMICA UNIVERSITÀ DI TORINO

DONATO.CALABRIA2@UNIBO.IT

L'evento verticale di riferimento
Tecnologie • Soluzioni applicate • Formazione

SAVE

Mostra Convegno delle Soluzioni
e Applicazioni Verticali di Automazione,
Strumentazione, Sensori.

Fiera di Verona
28-29 ottobre 2014

Sponsored by auma

Supported by GISI

- ✔ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✔ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✔ Interfacciamento HMI
- ✔ Sensoristica
- ✔ Quadri e regolatori
- ✔ Software per l'industria
- ✔ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✔ Strumentazione da laboratorio
- ✔ Valvole e attuatori
- ✔ Efficienza energetica
- ✔ Motion control
- ✔ Fieldbus e comunicazione

EIOMI
VERONAFIERE

Il miglior rapporto qualità/prezzo
- Stand preallestiti
- Workshop tecnici
- Incontri verticali

www.exposave.com

NICOLA DALLE CARBONARE - STEFANO CARAMORI - CARLO ALBERTO BIGNOZZI

THINKING ABOUT 'RUST' NOT ONLY AS A WASTE

HEMATITE (α-Fe_2O_3, 'RUST') THIN FILMS WERE PREPARED ON FTO GLASS AND THEN FUNCTIONALIZED WITH AN AMORPHOUS IRON(III) WATER OXIDATION CATALYST (Fe-OEC). THE IMPROVED PERFORMANCES OF THE CATALYST MODIFIED PHOTOANODES WERE INVESTIGATED WITH ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS), SHOWING AN ENHANCED KINETIC OF CHARGE TRANSFER FROM THE SEMICONDUCTOR TO THE SOLUTION

In the last 40 years, since the pioneering experiments of Fujishima and Honda[1], solar water splitting using semiconductors has become one of the most challenging goal in the scientific academy. The possibility to convert the solar energy not directly into electricity (photovoltaic cells), that has to be used instantaneously or stored into batteries, but in chemical bonds, represents a more robust and efficient way to exploit the unlimited power of the sun and gives us a needful tool to reduce the dependence of our economy from fossil fuels.

Photoelectrochemical devices (PEC) represent probably the simplest way to achieve the splitting of water molecules into H_2 and O_2 using solar irradiation (1)[2]. Like for conventional electrolysis, they employ two separate electrodes connected through an external circuit and immersed into an electrolyte solution. At least, one of the two electrodes has to be a photoactive semiconductor which can generate an electron (e^-)/hole (h^+) couple, respectively in the conduction (CB) and in the valence band (VB), after the absorption of a suitable energetic radiation. These carriers have to reach the interface between the electrode and the electrolyte solution and then be transferred to the solution to drive the water reduction (2) (photocathode) or the water oxidation (3) (photoanode) reaction:

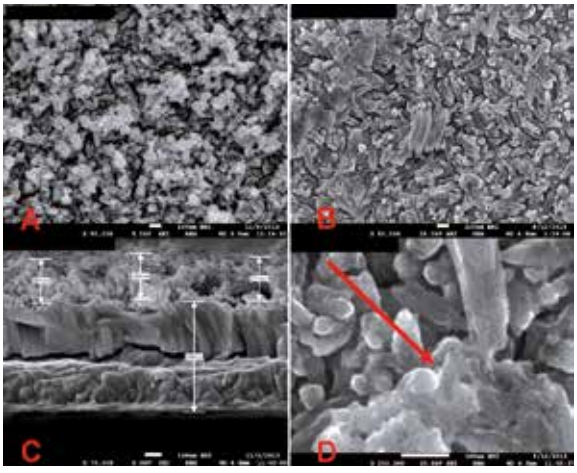
$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2 + 1/2O_2 \quad E° = 1.23\ V \qquad (1)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

$$OH^- + 2h^+ \rightarrow 1/2O_2 + H^+ \qquad (3)$$

Fig. 1

SEM images of: (A) hematite thin film surface annealed at 500 °C; (B) cross sectional view of A; C) hematite thin film surface annealed at 800 °C and (D) after functionalization with Fe-OEC



Among various candidates to achieve photoinduced water splitting (e.g. WO_3[3,4], and TaON[5]), hematite (α-Fe_2O_3), is one of the most investigated material to realize efficient photoanodes made of very cheap and earth-abundant materials, due to its band gap of ca. 2.2 eV, to the energetic position of its VB with respect to the O_2/H_2O potential and to its high stability in basic solution under photo-oxidation conditions. Unfortunately, α-Fe_2O_3 electrodes suffer from very fast electron-hole recombination[8] and slow hole transfer interfacial kinetics[9]. This means that only a few of the photogenerated holes are actually involved in the water oxidation reaction (3), limiting the full exploit of hematite performance[10]. Given that, we planned our work in order to overcome the above mentioned unfavourable features[11].

We prepared nanocrystalline wormlike hematite thin film on FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) according to a simple hydrothermal procedure, based on the hydrolysis of a ionic Fe(III) precursor ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) in the presence of an electrolyte buffer ($NaNO_3$)[12]. This results in the nucleation and growth of an homogeneous layer of iron (III) oxo-hydroxyde nanoparticles on the FTO, that decompose in nanocrystalline hematite after the annealing at 500 °C. A subsequent heat treatment at 800 °C is required to improve the photoanodic response of either hydrothermal or colloidal hematite, probably due to the Sn^{4+} diffusion and doping from the underlying FTO/glass substrate to the hematite layer[13]. The SEM image of α-Fe_2O_3 thin films annealed at 500 °C (Fig. 1A) shows elongated irregular features (ca. 100x20 nm) partially aggregated

*Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

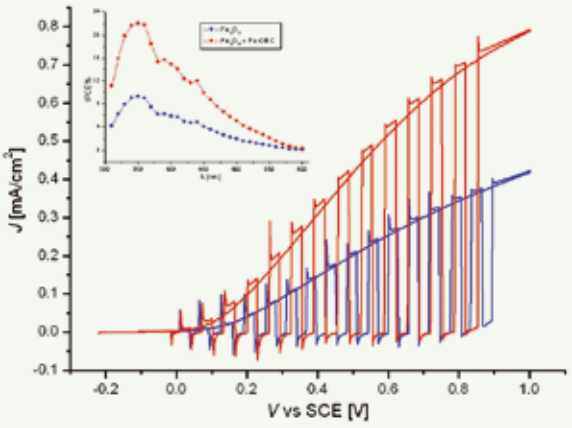


Fig. 2

JV curves under continuous and shuttered illumination (100 mW/cm^2, AM 1.5 G filter) of Fe-OEC modified (red line) and unmodified hematite (blue line) in 0.5 M sodium borate buffer (pH 11.5). Inset: IPCE recorded in borate buffer under 0.7 V vs SCE potential bias

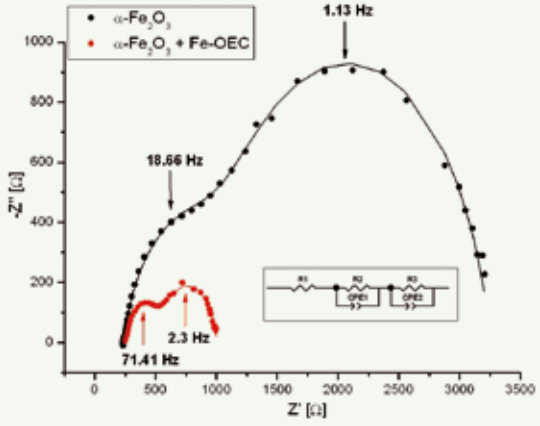


Fig. 3

Complex plane plot of Fe-OEC modified (red circles) and unmodified hematite thin film (black circles) under AM 1.5 G illumination recorded at 0.3 V vs SCE in 0.5 M sodium borate buffer (pH 11.5). Data are fitted (solid lines) with the inset reported circuit model

in larger conglomerates. The following treatment at 800 °C increases both the size of these agglomerates (ca. 300x50 nm) and the crystallinity of the film (Fig. 1B). The thickness of hematite films is about 250-270 nm, clearly distinguishable from the underlying FTO (Fig. 1C). Nanostructuring and doping are two key strategies to reduce electron-hole recombination for many photoelectrode materials. The improvement of the surface area promotes charge transfer across the semiconductor-liquid-junction (SCLJ), due not only to a more intimate contact between the semiconductor and the solution, but also to the reduction of their charge transport pathways. In addition, the very low electron mobility in hematite can be greatly enhanced adding sufficient levels of atom like Sn^{4+}, Ti^{4+} and Si^{4+}[14,15] that act as electronic dopants.

After the synthesis, we functionalized hematite thin film with an amorphous iron(III) oxygen evolving catalyst (Fe-OEC) through a simple SILAR (Surface Ionic Layer Absorption and Reaction) method[16], consisting in subsequent immersions of the electrode in a $FeCl_3$ solution followed by the dipping in NaOH. This led to the deposition of mixed iron(III) oxide/hydroxide above the nanocrystalline hematite, identifiable from the SEM image as irregular and porous encrustations (Fig. 1D). Surface modification of hematite thin film with either oxygen evolving catalyst[17-20] or passivating overlayers[21] has been showed to enhance the photo-oxidation performance of the semiconductor both increasing the photocurrent and shifting the photo onset potential to less positive values, probably due to an aiding in the electron/hole separation.

It can be observed from the JV curves (Fig. 2) that the surface modification of hematite thin film with the iron(III) catalyst (Fe-OEC) nearly doubles the photoanodic response in the whole explored potential interval, whit a maximum photocurrent that reaches ca. 0.8 mA/cm^2 at 0.8 V vs SCE, whereas the unmodified hematite is limited to ca. 0.35 mA/cm^2. Because the photoanodic current begins at ca. 0 V vs SCE for both the samples, no modifications occur on the Fermi level of hematite due to the presence of Fe-OEC. Same results have been obtained in different buffer solutions (Na_2CO_3, NaOH), ruling out specific electrolyte effects on the charge transfer. In addition, no significant variation of the steady state photocurrent have been observed under prolonged illumination conditions, confirming the great stability of this semiconductor in photo-oxidation environment. In good agreement with JV data, also IPCE values more than doubles in the presence of the catalyst, showing instead non modification of the shape of the spectra between the two sample (Fe-OEC modified and unmodified hematite) (inset in Fig. 2).

Significant key information about the involvement of the Fe-OEC catalyst in the

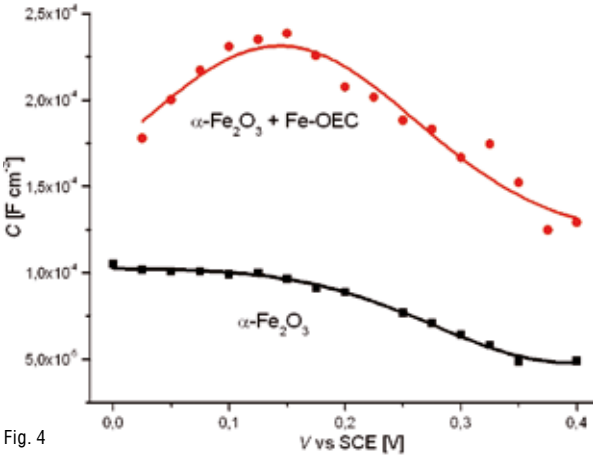


Fig. 4

Capacitance of the semiconductor/electrolyte interface under AM 1.5 G illumination of Fe-OEC modified (red circles) and unmodified hematite thin film (black squares) measured in 0.5 M sodium borate buffer (pH 11.5)

hole transfer dynamics have emerged from Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) experiments. Both Fe-OEC modified and unmodified hematite show similar impedance features, characterized by two semicircles in the complex plane at intermediate (100-10 Hz) and low frequencies (10-1 Hz) (Fig. 3). We first assigned the loop at intermediate frequencies to the FTO/hematite interface and the loop at low frequencies to the hematite/electrolyte one, evaluating the match between charge transfer resistances measured by EIS with the inverse of the differential resistance ($\partial j/\partial V$) obtained from the JV curve. Then, we studied the capacitance behaviour at the two interfaces of the photoanode under different bias potentials in the dark and under illumination conditions (100 mW/cm^2, AM 1.5 G), ascertaining that at the FTO/hematite interface the capacitance is dominated by the space charge region developed in the FTO, accordingly to the reasonably linear Mott-Schottky plot ($1/C^2$ vs V) and the calculating donor density (N_d), in agreement with the value reported in literature for fluorine-doped tin oxide[14]. At the hematite/electrolyte interface, instead, the super linear Mott-Schottky plot and the observed increase in the capacitance under illumination (both for the modified and unmodified hematite thin film) can't be explained with the formation of a depletion layer in the semiconductor but, accordingly to what has been already proposed by Hamann and Bisquert[22], with the trapping of photoinduced holes in highly valent surface states. The ca. 2.5 factor increasing capacitance of hematite electrode in the presence of the Fe-OEC (Fig. 4) attests a more favourable transfer of holes to the catalyst that, being an amorphous hydrated oxide (unlike the Fe(III) ions in hematite lattice), easily undergoes to proton couple electron transfer (PCET) reaction (4):

$$Fe(III)\text{-}OH + h^+ \rightarrow Fe(IV)=O + H^+ \qquad (4)$$

The Fe(IV)=O centres may be subsequent attacked from water molecules, leading to peroxide intermediates which then decompose to O_2, through a sequence of steps not already clarified for hematite, but well documented for other metal complexes (i.e. Ru(II) aquo-complexes)[23].

Hematite photoanodes can be easily prepared and functionalized with simple equipment and cheap reactants, showing good performance and excellent stability. The presence of catalytic iron(III) species on the hematite surface allows the transfer of photogenerated holes in centres that, due to the their amorphous nature, can led to the oxidation of water molecules. But even if the Fe-OEC greatly improves the performance of pristine hematite, the majority of holes still recombine with electrons, as it can be appreciate from poor IPCE values (Fig. 2). Given that, much work remain to be done in order to exploit the full potentialities of hematite as a successful photoanodic material.

REFERENCES

[1]A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
[2]M.G. Walter *et al., Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6446.
[3]C. Santato *et al., J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 936.
[4]C.A. Bignozzi, *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2228.
[5]R. Abe *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11828.
[6]C.J. Sartoretti *et al., J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 13685.
[7]A. Duret, M. Grëtzel, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17184.
[8]N.J. Cherepy *et al., J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 770.
[9]B.M. Klahr, T.W. Hamann, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8393.
[10]A.B. Murphy *et al., Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, **31**, 199.
[11]N. Dalle Carbonare *et al., ChemPhysChem.*, 2014, **15**, 1164.
[12]L. Vayssieres *et al., Chem. Mater.*, 2001, **13**, 233.
[13]K. Sivula *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7436.
[14]I. Cesar *et al., J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 772.
[15]L. Yichuan *et al., Nano Lett.*, 2011, **11**, 2119.
[16]V. Cristino *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2013, **15**, 13083.
[17]A. Kay *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15714.
[18]F.L. Formal *et al., J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 26707.
[19]S.D. Tilley *et al., Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6405.
[20]D.K. Zhong, D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **132**, 4202.
[21]F.L. Formal *et al., Chem. Sci.*, 2011, **2**, 737.
[22]B. Klahr *et al., Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7626.
[23]J.H. Alstrum-Acevedo *et al., Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6802.

Non sempre la 'ruggine' rappresenta un problema

Nel presente studio sono stati preparati film di ematite (α-Fe_2O_3, 'ruggine') su FTO funzionalizzati successivamente con un catalizzatore amorfo per l'ossidazione dell'acqua a base di Fe(III) (Fe-OEC). Le migliori prestazioni dei fotoanodi in presenza del catalizzatore sono state indagate mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), evidenziando una più efficiente cinetica di trasferimento delle buche in soluzione.

NICOLA DALLE CARBONARE - STEFANO CARAMORI - CARLO ALBERTO BIGNOZZI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE
UNIVERSITÀ DI FERRARA

DLLNCL@UNIFE.IT

Change your choices

and change your world!

We ensure a better world to our children.
Thanks to our products we take care of the environment and we improve the quality of the life making safer and more reliable plants

omal AUTOMATION
EMPOWERED PERFORMANCE
Headquarters: Via Ponte Nuovo 11, 25050 Rodengo Saiano Brescia Italy
Production Site: Via San Lorenzo 70, 25069 Villa Carcina Brescia Italy
Ph: +39 0308900145 **Fax:** +39 0308900423 www.omal.it omal@omal.it

Follow us on Facebook!
www.facebook.com/omalautomation

LUCA DELL'AMICO - FRANCO ZANARDI

THE 1,4- AND 1,6-ADDITION OF VINYLOGOUS DONOR SYSTEMS IN ON-WATER AND ORGANOCATALYZED REACTIONS

THE VINYLOGY PRINCIPLE, WHICH EXPLAINS THE TRANSMISSION OF THE ELECTRONIC EFFECTS THROUGH A CONJUGATED SYSTEM, HAS INCREASINGLY ATTRACTED THE CURIOSITY OF ORGANIC CHEMISTS WHILE CHALLENGING THEIR ABILITIES. THE DESIGN OF NEW SYNTHETIC METHODOLOGIES BASED ON THE APPLICATION OF THIS PRINCIPLE EXPERIENCED AN EXPONENTIAL GROWTH IN THE PAST FEW YEARS, ESPECIALLY WHEN THIS TOPIC WAS CONNECTED TO OTHER EMERGING FIELDS SUCH AS ECO-FRIENDLY SYNTHETIC METHODS OR ENANTIOSELECTIVE CATALYSIS. IN THIS BRIEF CONTRIBUTION WE WILL PRESENT HOW THE VINYLOGY PRINCIPLE WAS APPLIED TO ON-WATER VINYLOGOUS MICHAEL ADDITIONS OF PYRROLE-BASED DIENOLATES TO DIAZADIENE ACCEPTORS AND TO ORGANOCATALYZED 1,6-ADDITION OF VINYLOGOUS LACTONES TO 2,4-DIENALS

Scheme 1
The evolution of the Michael chemistry. Increasing vinylogation means increasing molecular diversity

The Michael addition reaction emerged in the past century as one of the pillars for the construction of carbon-carbon bonds. Considering its vinylogous extension - employing vinylogous donor systems - several applications were reported (Scheme 1, eq. 2), while a still limited number of works were published on the use of vinylogous acceptors (1,6-, 1,8-, etc. additions, eq. 3)[1], testifying the inherent difficulties in the propagation of the electrophilic characteristics through a long series of conjugated double bonds to the remote position. Thus, vinylogous and hyper-vinylogous 1,6-additions still remain almost unexplored domains, worth to be pursued. In the following sections the results recently obtained for *on-water* vinylogous 1,4-additions and organocatalyzed vinylogous 1,6-addition will be briefly presented.

Results and discussion

A novel eco-friendly vinylogous Mukaiyama-Michael addition reaction was reported, where heterocyclic 2-silyloxydienes of type **1** and 1,2-diaza-1,3-dienes **2** were coupled on-water in open-air vessels under ultrasound irradiation at 38-40 °C (Scheme 2)[2].
The butenolide-type Michael products **3** were easily isolated, without need of flash chromatography. The superior role of water allowed for the efficient synthesis of the desired vinylogous 1,4-adduct in excellent yield and *syn*-diastereoselectivity. On the other hand, lactams **3** could be involved in base-triggered, all-on-water reaction cascades, ultimately resulting in production of highly functionalized pyrrole-carboxylates **4**. The generality of the reaction was proven for differently substituted diazadiene **2**,

*Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

leading to the formation of variously adorned pyrrole-carboxylates **4**[2].

Methyl-substituted olefinic azalactones **5** and butyrolactones **6** were found to be useful substrates for the first examples of organocatalyzed intermolecular vinylogous 1,6-addition to 2,4-dienals (Tab. 1)[3]. Several commercially available δ-substituted dienals were evaluated to demonstrate the generality of the reaction. Methyl, propyl, and hexyl groups were found to be suitable remote substituents and high level of enantio- and regiocontrol were obtained. The geometry of both exocyclic double bonds in the products was fully controlled in all of the cases. Interestingly, no substituents on the 2,4-dienals were needed to guide the regioselectivity of the process, and full γ',δ-regiocontrol was obtained in the transformations.

Conclusions

It was demonstrated that vinylogous Michael reactions could be efficiently carried out using different vinylogous donor systems, exploiting either eco-friendly on-water conditions or secondary amine organocatalysts. The synthetic potential of the presented methods was highlighted by the construction of complex heterocyclic structures.

REFERENCES

[1]G. Casiraghi *et al., Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3076.

[2]L. Battistini *et al., Adv. Synt.Catal.*, 2011, **11**, 1966.

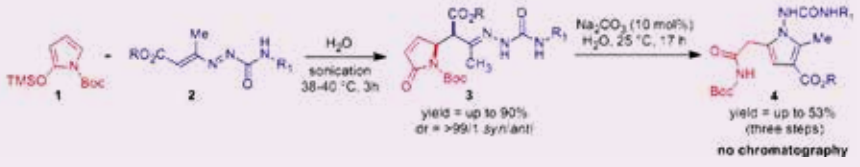
[3]L. Dell'Amico *et al., J. Am. Chem.* Soc., 2013, **135**, 8063.

Le addizioni 1,4- e 1,6- di sistemi donatori viniloghi in reazioni in acqua e organo-catalizzate

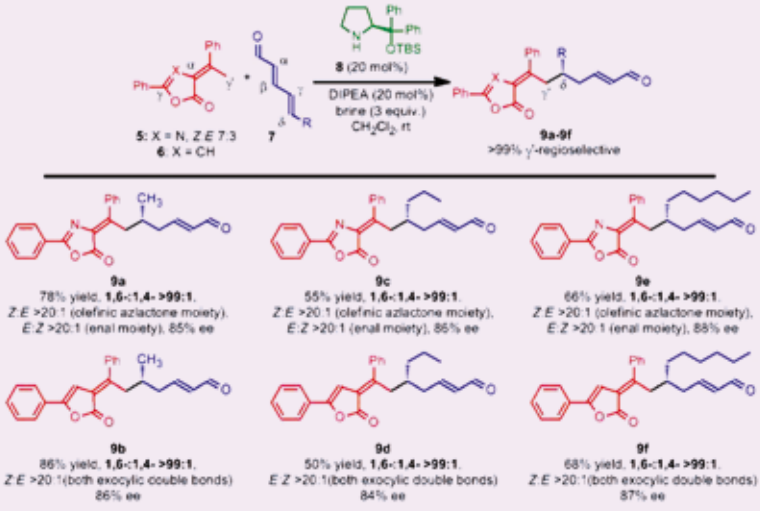
Il principio di vinilogia, il quale descrive la trasmissione degli effetti elettronici attraverso sistemi coniugati, è stato efficacemente applicato a donatori di natura pirrolica e lattonica in reazioni di addizione viniloga. La presenza di molecole di acqua o di organocatalizzatori a base amminica, ha permesso lo sviluppo di due nuove metodologie sintetiche, le quali portano alla formazione di complessi *scaffolds* eterociclici.

LUCA DELL'AMICO - FRANCA ZANARDI
DIPARTIMENTO DI FARMACIA
UNIVERSITÀ DI PARMA

LUCA.DELLAMICO@NEMO.UNIPR.IT



Scheme 2
Developed vinylogous 1,4-addition and related manipulation products



Tab. 1
Scope of the doubly vinylogous Michael addition of olefinic lactones to 2,4-dienals

ESPLOSIONI DI GAS: COME EVITARLE

FLIR Serie GF

Termocamere per applicazioni industriali e rilevamento gas

I dispositivi convenzionali di rilevamento delle perdite di gas come i misuratori di composti organici volatili (VOC) prevedono che l'operatore visiti e testi ogni potenziale sito di perdita.

Attraverso l'utilizzo di una termocamera FLIR Serie GF è possibile ottenere un'immagine completa, escludendo immediatamente le aree che non necessitano di un intervento.

Questo significa che è possibile ottenere risparmi sensibili in termini di tempo e impiego del personale.

Un altro vantaggio è che le attrezzature non devono essere spente durante l'ispezione.

A seconda del modello è possibile rilevare un'ampia varietà di gas.

Tutte le termocamere FLIR Serie GF hanno un doppio utilizzo.

Non solo permettono all'utilizzatore di rilevare i gas, ma possono essere utilizzate per le ispezioni di manutenzione industriale.

Perdita di gas metano

Perdita di gas SF_6

Perdita di gas CO

Problema di isolamento

Connessione difettosa ad alta tensione

Connessione difettosa

Le immagini mostrate potrebbero non rappresentare la risoluzione effettiva della termocamera proposta. Le immagini sono a solo scopo illustrativo.

Se desideri ricevere maggiori informazioni riguardanti le termocamere FLIR contatta:

FLIR Commercial Systems
Luxemburgstraat 2
2321 Meer
Belgio
Tel. : +32 (0) 3665 5100
Fax : +32 (0) 3303 5624
e-mail: flir@flir.com

www.flir.com

LUIGI CAMPANELLA - ROMUALDO CAPUTO - PIERO MAZZEO - SALVATORE PIGNATARO - GIANFRANCO SCORRANO - ALDO TATICCHI

LA TRASFORMAZIONE DEL MONDO UNIVERSITARIO ITALIANO NELLA SECONDA METÀ DEL SECOLO PASSATO FINO AD OGGI

DOPO UN BREVE PASSAGGIO SULLE LEGGI E LEGGINE PROMULGATE SULL'UNIVERSITÀ DAL 1963 AL 1980, VIENE ESAMINATA LA SITUAZIONE E L'EVOLUZIONE DEL SISTEMA UNIVERSITARIO, IN PARTICOLARE PER QUANTO ACCADUTO DOPO IL 1968 E SI TERMINA CON AMARI COMMENTI FINALI

Introduzione: la necessità di una riforma nei primi anni Sessanta

Intorno agli anni Sessanta del secolo passato, negli atenei e in parlamento, si innescò un acceso dibattito su una necessaria riforma degli studi universitari, per gran parte ancorati ancora al testo unico del 1933. Il punto di arrivo fu il disegno di legge sostenuto da Luigi Gui nel 1965, espresso nel DDL n. 2314: in esso veniva proposta una nuova organizzazione della didattica e della ricerca su base dipartimentale; erano differenziati i titoli di studio, prevedendo i tre livelli del diploma, della laurea e del dottorato di ricerca; s'introduceva per i docenti un moderato regime di tempo pieno stabilendo alcune incompatibilità ed eliminando alcune anacronistiche sacche di privilegio; etc.

Tuttavia, dopo un estenuante dibattito parlamentare protrattosi per ben tre anni, il disegno di legge Gui veniva affossato sotto l'incalzare dei vivaci attacchi sferrati dalle varie componenti universitarie e, successivamente, della contestazione studentesca che ben presto avrebbe assunto posizioni radicali e anti-sistema. Il tutto con la piena complicità della *lobby* dei 'baroni' universitari (largamente rappresentata in Parlamento).

La legislazione. Le prime leggi

A seguito delle manifestazioni studentesche e delle conseguenti occupazioni delle università, i governanti partirono con affrettate e mal digerite leggi.

Ad esempio, la legge 910/1969 rese possibili le iscrizioni alle università dei diplomati di qualunque scuola (non solo i licei, ma anche le scuole tecniche); prorogò tutti gli incarichi universitari (incaricati, assistenti, etc.); rese possibile la carriera degli assistenti senza libera docenza.

La legge 924/1970 abolì la libera docenza: gli assistenti nominati in ruolo avevano l'obbligo di conseguire, a seguito di un esame nazionale

per titoli e prove orali, entro 10 anni la libera docenza. In caso contrario, erano obbligati a lasciare l'università e a passare ad altra amministrazione, per esempio scuola.
La legge 22 gennaio 1971, n. 4. proroga gli incarichi per un nuovo anno accademico.
Con il DL 1 ottobre 1973, n. 580 vengono banditi 7.500 posti di professore ordinario, di

cui si terranno i concorsi per 2.500 posti nel 1973/74 e poi altri 2.500 nel 1978/79 (invece che nel 1975/76 come previsto dal DL).
Infine, con la legge 382/1980 parte il dottorato di ricerca; viene ridefinita la carriera dei docenti universitari nei tre livelli di ordinario, associato e ricercatore, con un organico di 15.000, 15.000 e 16.000 inquadrati per ciascuna categoria, organico poi mai rispettato e sempre superato. Al 31 dicembre 2012 il sito del Miur riporta 14.522 ordinari, 16.143 associati e 24.246 ricercatori per un totale di 54.929 (invece di 46000).
L'affastellarsi di leggi, regolamenti, concorsi manifesta una scarsa consapevolezza di quanto andasse fatto e certamente anche la consapevolezza che qualcosa dovesse essere fatto.

La situazione, l'evoluzione, il Sessantotto

È istruttivo guardare un po' più in dettaglio quale era la situazione e come si era evoluta, prendendo, ad esempio, l'Istituto di Chimica Fisica a Padova, utilizzando i dati riportati da Giovanni Giacometti[1] .
Per l'anno accademico 1961/62 il personale afferente l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Padova assommava a 1 ordinario, 3 assistenti di ruolo e 28 professori incaricati e assistenti incaricati (gli altri due istituti erano circa uguali, quello di Chimica Organica, e un po' più numeroso quello di Chimica Generale e Inorganica). Solo il professore ordinario era effettivamente di ruolo; per gli assistenti, infatti, valeva la regola che dovessero, nell'arco di 10 anni di carriera al massimo, superare l'esame nazionale (per titoli e esami) per ottenere la libera docenza. Ovviamente, gli incaricati dovevano farsi rinnovare ogni anno il loro incarico.
Come mai si era arrivati a questa situazione? Si era pian piano diffusa l'idea che, sfruttando incarichi annuali, che venivano assegnati dai piccoli Consigli di Facoltà, costituiti solo dai pochi professori ordinari, in cui le richieste dei singoli erano poi ingigantite dalle concorrenti richieste dei colleghi, si potessero costruire gruppi di docenti utili sia per la didattica sia, soprattutto, per creare gruppi di ricerca che potessero competere con quelli stranieri. In più la "fedeltà" di questo tipo di "docente precario" era assicurata dalla necessità di vedere l'incarico assegnato, dall'ordinario, ogni anno. Certamente si esagerò quando, come racconta Giacometti (pag. 65-66), si passò anche a dividere il salario di un incarico tra due persone! Illegale e demotivante (per dire il vero questo non succedeva in tutte le sedi). Ovviamente la situazione in non molti anni divenne insostenibile, con un gruppo numeroso di incaricati senza prospettive di carriera, considerato il basso numero di posti disponibili.
Intanto in Italia, ma anche nel resto d'Europa, scoppiò la protesta del 1968, poi a lungo prolungatasi.
Riassumiamo molto brevemente. Alcuni elementi comuni caratterizzarono il Sessantotto europeo: l'egualitarismo radicale (lotta contro ogni gerarchia, nella scuola come nella società; superamento della divisione fra lavoro manuale e lavoro intellettuale); l'internazionalismo (impegno contro la guerra nel Vietnam, sostegno alle lotte di liberazione dei popoli del Terzo mondo); la polemica contro il "revisionismo", cioè contro ogni visione riformista del marxismo; la ricerca di un'alleanza con la classe operaia.
Il Sessantotto fu un movimento composito e contradditorio, in cui si mescolarono la critica della società dei consumi, la rivendicazione utopistica e l'anarchica per un'esistenza più creativa e libera, le rigidità ideologiche derivanti da un'interpretazione spesso dogmatica e settaria del marxismo. Alcuni settori e tendenze di questo movimento diedero successivamente origine a gruppi che praticavano la lotta armata e il terrorismo, come in Germania e in Italia. In generale poi, l'onda del Sessantotto rifluì rapidamente e molti degli obiettivi non vennero raggiunti. L'esigenza di democrazia e di partecipazione che stava alla base della protesta giovanile, come pure il duro segnale lanciato dalla protesta operaia, lasciarono un segno profondo nelle società occidentali. In Italia il Sessantotto durò molto più a lungo.
Nell'ambito universitario[2] , la protesta si sviluppò in particolare con occupazioni di varie sedi ma poi allargò i suoi obiettivi dall'università a una contestazione più radicale del sistema di potere e della stessa società dei consumi occidentale: una serpeggiante insoddisfazione giovanile che si scontrò con l'arretratezza di un sistema dell'istruzione concepito per le élite e divenuto gradualmente di massa; la rapidità di mobilitazione del mondo del lavoro; la scarsa capacità di ricambio del potere politico; l'appannamento dei valori di riferimento della società occidentale.
Dieci anni dopo, l'Istituto di Chimica Fisica ha (1971/72) 3 ordinari; 13 assistenti ordinari stabilizzati, 6 professori incaricati, 6 borsisti e 1 assistente supplente; infine nel 1981/82 il Dipartimento di Chimica Fisica, subentrato all'Istituto, ha 7 professori ordinari, 10 professori associati, 5 ricercatori, 6 assistenti ordinari stabilizzati, e 2 professori incaricati stabilizzati per un totale di 30 persone, tutte laureate a Padova. Stessa situazione negli altri due Dipartimenti di Chimica Organica e di Chimica Inorganica e Analitica. Nel 2011, nel Dipartimento di Scienze Chimiche (che raccoglie tutti i docenti dei tre Dipartimenti) su cento docenti, solo 3 non sono laureati di Padova. Si è conclusa la stagione di provincializzazione delle università. A commento di questo fenomeno si può fare una riflessione sul potere d'acquisto dei salari vs la mobilità, comparando la carriera universitaria con quella dei magistrati con cui i professori universitari erano equiparati negli

anni Sessanta e Settanta. Il potere d'acquisto del salario di un professore universitario dagli anni Sessanta ad oggi è calato nettamente e contemporaneamente la mobilità si approssima allo zero, contrariamente a quanto avviene per i magistrati, sia per il potere d'acquisto che per le mobilità che rimangono ambedue alte. Ci si sposta di sede sia per motivi di prestigio che per motivi economici. Negli anni Sessanta e Settanta esistevano "benefits" per i professori di ruolo che adesso sono del tutto scomparsi. È da notare che i benefits sono una caratteristica trainante dell'appetibilità americana di un posto di professore in tutte le sedi. Negli anni Ottanta si hanno in Italia casi di ricercatori che rifiutano il posto di professore ordinario già vinto per non spostarsi di sede!

Benché la ripartizione tra chimici delle diverse aree è abbastanza simile a quella che si trova in altre università del mondo, quello che sorprende nella situazione di Padova, e italiana, è che: 1) il numero elevato di docenti stabili, circa tre volte quello di analoghi dipartimenti americani, per esempio; 2) essendo gli associati e i ricercatori "derivati" dai gruppi di ricerca degli ordinari, i progetti di ricerca non sono 100 ma un terzo, con gruppi costituiti di ordinario-associato-ricercatore con la conseguente necessità di promuovere internamente piuttosto che di chiamare qualche giovane che porti, dall'esterno, nuova linfa alla ricerca del settore.

Riassumendo in altre parole quanto sopra e mettendo a fuoco qualche altro aspetto dell'evolversi delle università italiane, si può a grandi linee dire che l'assetto tradizionale delle università ha subito dagli inizi degli anni Settanta agli inizi degli anni Novanta tre grossi colpi demolitori.

Dopo il Sessantotto

Subito dopo il Sessantotto, che portò tra l'altro e per fortuna solo per alcuni mesi agli esami di gruppo e al diciotto politico, il primo colpo di piccone venne dato dalla così detta "stabilizzazione" che, saturando la situazione dei posti disponibili, fece divenire inamovibili tutta una serie di figure che a vario titolo si trovavano in quel momento nei corridoi universitari (taluni erano bravi altri praticamente ci bivaccavano soltanto). Ciò cancellava nei fatti l'ottimo meccanismo, già richiamato, secondo il quale l'assistente di ruolo che entro dieci anni non conseguiva la libera docenza passava alla scuola media superiore o altra amministrazione con grosso guadagno sia dell'università che della scuola, poiché la prima non si appesantiva di persone non di eccellenza universitaria e poteva avere un certo ricambio mentre la seconda guadagnava qualcuno che aveva certamente fatto un buon apprendistato di educatore essendo rimasto per dieci anni nell'area universitaria. Il vantaggio anche economico della Nazione dalle operazioni di questo tipo è quindi assolutamente palese.

La seconda batosta venne agli inizi degli anni Ottanta con i giudizi di idoneità degli stabilizzati. I vari settori stabilizzarono certamente molti più ricercatori del necessario e del dovuto anche per emulazione fra di loro (si aveva paura che, come poi accadde, nelle decisioni universitarie tra settori contassero i numeri e non le qualità delle persone o i bisogni culturali). Le Facoltà passarono così da consessi fatti, come già detto, da pochi ordinari (nel 74 la Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali di Catania ad esempio era fatta da una decina di professori che si riunivano attorno ad un tavolo della biblioteca dell'Istituto di Fisica) a consessi fatti da alcune centinaia di così detti docenti. Tali consessi furono immediatamente in mano agli stabilizzati che anche solo per fare uno sgarbo agli ordinari li mettevano in minoranza e comunque, senza essere tutte delle figure di serie A e moltissimi senza neanche il minimo di esperienza internazionale e con curricula molto questionabili, decidevano. Diventò ancora più difficile di quanto non fosse prima di questa trasformazione gestire le università, anche se bisogna ricordare che, ad esempio nell'area degli arruolamenti delle figure da inserire nel corpo accademico, non è mai stato possibile programmare per colpa del Governo Centrale: ad esempio talvolta si aveva il posto in organico da mettere a concorso subito ma non la persona brava, tal altra si aveva la persona brava ma non il posto (per una trattazione storica sugli "arruolamenti" universitari negli ultimi 50 anni, vedi il lungo lavoro di Figà Talamanca pubblicato su Google nel 2014 in cinque parti molto dettagliate sul sito www.roars.it/online dal titolo "Il reclutamento dei docenti universitari italiani negli ultimi cinquanta anni").

Cominciarono delle spinte al disimpegno che diventarono via via sempre più forti. Uno dei risultati di ciò fu quello dell'annullamento della durata annuale dei corsi che sono stati progressivamente ridotti fino agli attuali semestri, trimestri o addirittura bimestri. Questa grave scelta dal punto di vista pedagogico ha comportato un grave colpo alla qualità dell'insegnamento e dell'apprendimento. In linea con la tendenza al disimpegno connessa anche all'aumento del numero degli studenti, gli esami sono oggi sempre più impostati su quiz a risposta multipla in modo da far guadagnare tempo al "professore".

In ossequio alla così detta democrazia (vogliamo qui ricordare una delle storiche frasi del prof. Giorgio Modena dell'Università di Padova: nella ricerca non esiste democrazia!!!) fu quindi compiuto questo ulteriore scempio dell'università.

Il Ministero dell'Istruzione cominciò ad inondare con sempre maggiore foga gli atenei con una serie di leggi, leggine e circolari che servivano essenzialmente a distrarre il corpo docente dai suoi compiti ed aumentare la confusione. La burocrazia invadeva quindi in modo massiccio anche l'università. Il tempo in cui la legislazione universitaria poteva essere seguita consultando un solo libro, anche se corposo, ad esempio lo Iorio (Legislazione Universitaria, Giuseppe Iorio, Società Editrice Napoletana, 1975) era finita.

Sempre in ossequio alla democrazia i Rettori, che prima erano votati soltanto dagli ordinari, vengono votati da un certo punto in poi da ordinari, associati e rappresentanti

dei ricercatori oltre che da rappresentanti del personale non docente. Ciò comportò una grave perdita di qualità a scapito delle infiltrazioni della politica che era pressoché assente o del tutto marginale negli anni Cinquanta/Settanta in ambito universitario.

Per quanto riguarda il resto della strutturazione universitaria quelle che erano negli anni Cinquanta/Sessanta le "cattedre", che ruotavano attorno all'unico ordinario, vennero sostituite dagli "Istituti"(vedi sopra il caso della Chimica Fisica di Padova) per poi ancora successivamente diventare agli inizi degli anni Ottanta "Dipartimenti" (con diversi cattedratici e uno stuolo di altre figure che, compresi i professori associati, erano sempre più o meno dipendenti, per motivi di carriera, dai professori ordinari). Le figure di Incaricato e Assistente sopra ricordate vennero via via sostituite con i ricercatori e con una serie di altre figure precarie con compiti più o meno simili ma chiamate di volta in volta contrattisti, assegnisti di vario tipo, borsisti di vario tipo e supplenti per arrivare ai ricercatori a tempo determinato del giorno d'oggi.

Dalla fine degli anni Ottanta si fa concretamente sentire l'integrazione europea e in particolare, ad esempio, assistiamo alla positiva nascita dei programmi di mobilità europea per gli studenti con l'Erasmus.

L'inizio degli anni Novanta vede però da parte italiana un'altra spallata all'università che ne accresce la quantità di macerie.

Si inventò la così detta autonomia universitaria, che autonomia non era e serviva sostanzialmente solo a ridurre i fondi pubblici per le università. Contraddicendo infatti (giusto per citare un esempio) quanto ci si aspettava da una tale apertura, se volevi aprire un nuovo corso di laurea con curricula innovativi non potevi farlo che passando attraverso al CUN (il Consiglio Universitario Nazionale, istituito nel 1979 come organo consultivo del "Ministro della Pubblica Istruzione") che poi ti imponeva di uniformarti ai curricula già esistenti sul resto del territorio. Certo ogni università ebbe a dotarsi del proprio statuto il che ha favorito la confusione di linguaggio e comparazione tra atenei.

Cosa ancora più grave fu la progressiva attuazione del disegno secondo il quale, come detto sopra, bisognava passare da un'università di "élite" ad un'università di massa. A tale proposito è istruttivo ricordare che nel libro[3] "Una famiglia di accademici lunga centoventi anni" di Mario Alberghina (un professore di Biochimica dell'Università di Catania) si riportano in originale alcune lettere del Professore del tempo che scriveva al Ministro chiedendogli dei fondi per poter mettere su dei laboratori (si trattava di posti letto per studenti di Medicina) che sarebbero serviti per fare esercitare i suoi quattro/cinque studenti di cui riportava debitamente nome e cognome! Lo studente universitario era a quei tempi una cosa importante e preziosa su cui investire; non era semplicemente un numero, come accade al giorno d'oggi, non solo per gli studenti ma addirittura anche per i professori!

Si può capire che era arrivato il tempo di aumentare gli anni di scolarizzazione dei ragazzi che un tempo arrivavano a finire solo le scuole elementari (all'inizio del secolo scorso), poi arrivarono a finire le scuole medie e quindi le superiori. Bisognava spostare l'asticella della scolarizzazione dei ragazzi ancora più in alto (anche e forse si può dire soprattutto per "parcheggiare" i ragazzi un altro po' in attesa che potessero trovare un posto di lavoro: già, perché anche in quegli anni la ricerca del lavoro era difficile!) e fare finire loro gli studi a 22-25 anni.

Si poteva anche fare, anche per uniformarsi con il resto del mondo occidentale, ma bisognava ridare al Paese un luogo dove formare le classi dirigenti e fare la ricerca di più alto livello di cui fosse stato capace il Paese stesso. Bisognava ricreare cioè un qualcosa che assomigliasse, ovviamente alla lontana, a quel sistema a cui faceva riferimento l'episodio riportato nel libro di Alberghina. Poteva essere usato per ciò il dottorato di ricerca (introdotto dai nostri legislatori, così come il tristemente noto 3+2 su cui ritorneremo un po' più sotto o i così detti "crediti", solo per scimmiottare i Paesi anglosassoni) nel quale fare confluire le migliori forze dell'università a livello docente e discente. Ma ciò, come è noto, non è stato nei fatti: non ci sono da un lato professori, per i quali ci risulta siano stati riconosciuti crediti per aver insegnato in Dottorati di Ricerca (anche se bisogna dire che nei procedimenti per le abilitazioni universitarie introdotte nel 2010 viene considerato titolo di merito aver fatto da tutor a qualche dottorando); la società e l'industria non danno, d'altro canto, riconoscimenti pratici ai Dottori di Ricerca. Il dottorato viene considerato oggi solo come primo gradino di una carriera accademica che porta a professore ordinario nella migliore delle ipotesi ad età che sono oggi di 45-50 anni e più, quando ormai la spinta propulsiva migliore del giovane si è pressoché spenta. Tale situazione è da comparare con quella degli anni Cinquanta/Sessanta quando non era infrequente che si andasse in cattedra attorno ai 35 anni.

D'altro canto bisogna dire che l'Italia investe molti soldi per questo livello educativo e dobbiamo purtroppo qui assistere oltre al danno alle beffe perché molti dei Dottori di Ricerca italiani vanno a sfruttare all'estero le conoscenze acquisite in Italia, con grave danno anche economico per la nostra collettività.

La già citata provincializzazione delle università comportò nel mezzo secolo considerato un aumento notevolissimo delle università. Le università negli anni Cinquanta erano infatti una quarantina. Al giorno d'oggi sono più che raddoppiate (da *Repubblica* del 19/03/2014 on line sono 26 quelle storiche fondate prima del 1945, ma oggi ci sono

67 università statali e 18 non statali). A queste bisogna aggiungere undici università telematiche sulla cui utilità sostitutiva delle università tradizionali rimane più di qualche dubbio: come si fa, infatti, per le discipline scientifiche a formare gli studenti senza fare loro frequentare dei laboratori? c'è qualcuno che pensa che il rapporto virtuale possa sostituire il rapporto umano completo tipico almeno delle discipline scientifiche che discende dall'interazione diretta tra docenti e studenti?
Questo conteggio non tiene ancora conto di tutte le sedi distaccate. Sono state le spinte deteriori della politica che hanno portato alla proliferazione delle università e delle sedi distaccate. Fenomeno, almeno quello delle sedi distaccate, che ora per fortuna sembra in controtendenza anche per i morsi dell'attuale crisi economica. A questo processo c'è stato tuttavia il colpevole concorso degli universitari con la loro fame di posti per la promozione degli allievi.
La fine del millennio vide l'emanazione del DM 509 del 3 novembre 1999 e dopo, approfittando persino di decreti *omnibus* tipo gli incredibili "milleproroghe", continuò la proliferazione delle leggi e leggine culminate nel 2010 nella Legge 30 dicembre 2010, n. 240 recante "Norme in materia di organizzazione delle università, di personale accademico e reclutamento, nonché delega al Governo per incentivare la qualità e l'efficienza del sistema universitario", detta legge Gelmini.

Commenti finali

Non volendo entrare nel merito della miriade di nuove disposizioni, ci limiteremo qui a fare dei commenti solo su alcune delle norme introdotte da tali leggi.
Ad esempio, la norma che stabilisce come il Consiglio di Amministrazione dell'università decide praticamente su tutte le cose più importanti, accentrando nelle mani di pochi tutto il potere decisionale, non sembra affatto un miglioramento per l'università. Questo tipo di organizzazione dà infatti sempre più spazio ai ruoli politico-amministrativi a scapito della cultura. Altri gravissimi danni sono certamente quello che deriva dall'istituzione nel 1999 del così detto e già citato 3+2 (laurea di primo livello dopo tre anni seguita dalla laurea specialistica dopo altri due anni) e quello più recente apportato con la insulsa abolizione della Facoltà.
Il primo di questi provvedimenti ha generato, specie in alcune sedi periferiche, la nascita di percorsi di studio estremamente settoriali e privi di interesse generale, per fortuna ormai eliminati.
E ancora, per quanto riguarda i 3 livelli di titolo di studio: il diploma fu in Italia introdotto con la legge 19 novembre 1990 n. 341 soltanto con lo scopo di abbattere la mortalità universitaria, particolarmente alta nel nostro Paese rispetto al resto dell'Europa. Quindi la sua nascita non fu correlata, come sarebbe stato necessario, con un suo reale richiesto utilizzo. Questo errore fu poi per dipendenza, vorremmo dire, storica ripetuto nell'articolazione del 3+2, dalla quale sono nati soltanto malcontento e delusione da parte dei diplomati ed un'articolazione didattica a dir poco discutibile, compressa in alcuni fasi, eccessivamente parcellizzata in altre.
Infine, al pari dell'istituzione di corsi semestrali (divenuti come detto sopra persino bimestrali), il 3+2 è l'antitesi della maturazione scientifica delle competenze acquisite durante la frequentazione delle lezioni e/o dei laboratori. La laurea breve poteva essere vista come una scelta positiva, come corso di specializzazione per i periti per andare poi sul mercato. Il 3+2 è invece è stato completamente inutile sono pochissimi i laureati che vanno nel mondo del lavoro dopo la laurea breve. Il 3+2 poteva essere utile per realizzare una laurea specialistica completamente diversa da quella magistrale, ma questo non è avvenuto.
A conferma dell'errore introdotto dal 3+2 sta il fatto che prima di questa sciagurata scelta gli studenti e i laureati universitari italiani erano, in media e contrariamente a quanto accade oggi, più preparati dei loro colleghi stranieri di pari livello (ciò non vale per gli studi successivi di PhD compiuti in modo nettamente superiore all'estero sia per tradizione, che per organizzazione e impegni finanziari profusi).
Per quanto riguarda l'abolizione delle Facoltà, bisogna dire che il ruolo della dipartimentalizzazione dell'università è, assolutamente condivisibile per la ricerca, ma non per la didattica. Con la cancellazione delle Facoltà si sono di fatto calpestati alcuni elementari ruoli che aveva svolto: protezione delle minoranze culturali, sprovincializzazione dell'università, ottimizzazione delle risorse umane disponibili. La possibilità di creare corsi di laurea di interazione fra più culture, come lo era stato per esempio la creazione della Facoltà di Chimica Industriale a Bologna, che doveva essere un'integrazione fra chimica e ingegneria, non sarà più possibile.
Inoltre, la "soppressione" delle Facoltà ha certamente portato ulteriore confusione negli atenei, ma bisogna dire che la loro sostituzione per quanto riguarda la parte formativa con strutture di raccordo fra i Dipartimenti prevista dalla legge, e fatta ad esempio dall'Università di Palermo, sembra tuttavia poter essere accettabile.
Un ulteriore commento che vorremmo fare sulle normative introdotte negli ultimi 15 anni circa, riguarda gli apprezzabili tentativi di parametrizzare i concorsi universitari con indicatori asettici e la pubblicazione dei curricula in rete degli aspiranti alle promozioni dei concorsi universitari. Questi provvedimenti hanno già consentito di accorgersi del fatto che: a) permane la cattiva abitudine di alcuni così detti professori di non fare l'interesse dell'istituzione ma di inseguire le clientele, così come del resto avviene purtroppo in tutti i settori della società italiana; b) per calmierare ciò, così come previsto da molti di noi prima dell'emanazione della legge, si dovrebbe adoperare nelle commissioni una maggioranza di giudici stranieri: i loro giudizi nelle abilitazioni testé concluse sembrano più obiettivi di quelli dei giudici nazionali; c) il fatto che qualche commissione ha abilitato l'85% di coloro che avevano fatto domanda (vedi ad esempio la Chimica Generale) e che ora sarà la volta dei locali a scegliere farà scadere le promozioni di fatto a delle inaccettabili cooptazioni locali ed a un rafforzamento del già più volte richiamato provincialismo. Ciò sempre che non vada avanti la recentissima proposta che, rispolverando (anche se con interessanti spunti innovativi) l'idea del "docente unico" creata già ai tempi della "stabilizzazione" di cui sopra (fine anni Sessanta - inizio anni Settanta), prevede uguali diritti ed uguali doveri per tutti i docenti universitari, graduando le progressioni stipendiali e l'accesso alle cariche di governo in funzione dei risultati delle valutazioni periodiche della propria attività (didattica, di ricerca e gestionale) e non del ruolo di inquadramento. Tale proposta, fatta dal CoNPAss (Coordinamento Nazionale dei Professori Associati), si basa da un lato sul fatto che molti degli "abilitati" rischiano di non

essere mai chiamati da alcuna università, vista la situazione finanziaria degli atenei, e dall'altro sull'osservazione che i dati in rete provvisti anche dall'Abilitazione Scientifica Nazionale mostrano come numerosi ricercatori e associati possiedono una qualificazione scientifica superiore a quella di tanti colleghi inquadrati in fasce superiori e addirittura di diversi commissari!

Al di là delle nuove norme sopra velocemente discusse e riguardanti la nuova strutturazione universitaria per quanto riguarda il Consiglio di Amministrazione, l'abolizione delle Facoltà, il 3+2 e le Abilitazioni nazionali, bisogna ancora far rilevare che la demolizione dell'università è costantemente continuata anche attraverso l'inizio di questo millennio anche per altri motivi.

Dal 2009 si è assistito a un crollo dei finanziamenti universitari, sia per il funzionamento che per il diritto allo studio, oltre che ad una vertiginosa diminuzione del numero di docenti rispetto al numero degli studenti[4] . In soli sei anni (2006/2012) il numero dei docenti si è ridotto del 22%: gli ordinari sono passati dai quasi 20 mila del 2006 agli attuali 14.500; gli associati da 19 mila a 16 mila. E nei prossimi 3 anni si prevede un ulteriore calo dei professori di ruolo. Senza contare che già oggi la media Ocse è di 15,5 studenti per docente contro i 18,7 dell'Italia (includendo sia i docenti strutturati sia quelli a contratto). Nel 1950 c'erano 250 mila studenti; oggi il numero di studenti si è moltiplicato per 8, mentre, come detto sopra, il numero dei docenti è in diminuzione. Un trend che, se non interrotto, si protrarrà anche nei prossimi anni con conseguenze sempre più nefaste sia per quanto riguarda le immatricolazioni che l'arruolamento di giovani ricercatori e quindi il livello culturale medio della nazione e il suo conseguente sviluppo sociale. Tali decurtazioni nelle spese per l'educazione in ambito universitario non trovano riscontro nella situazione degli altri Paesi europei più avanzati.

Altra nota dolente sono i finanziamenti per la ricerca di base e applicata. Ai grossi, intollerabili tagli operati dal Ministero, bisogna aggiungere il fatto che questi sempre più scarsi finanziamenti arrivano sistematicamente in forte ritardo quando il programma di ricerca presentato per il finanziamento è spesso divenuto pressoché obsoleto.

La situazione universitaria relativamente a questo settore diviene ancor più grave per l'Italia quando si pensi che anche i nostri tradizionali grandi enti per la ricerca, CNR e CNEN (divenuto poi ENEA), che negli anni Cinquanta/Ottanta godevano di importanti finanziamenti, sono stati successivamente via via sempre più penalizzati e spogliati di risorse.

Rimarrebbero i finanziamenti della UE, ma questi sono sempre meno trasparenti e sempre più controllati dagli *officers* europei e/o dalle "Agenzie" delegate di recentissima istituzione.

Malgrado ciò e malgrado le storture degli ambienti universitari sopra menzionati, si deve sottolineare che i ricercatori italiani sono tutto sommato di ottimo livello, prova ne sia ad esempio il fatto che nel 2013 sono stati 46 gli italiani vincitori di ERC (European Research Council), secondi solo alla Germania.

Peccato che siano rimasti in Italia solo in 20: l'Italia è l'unico Paese europeo dove la maggioranza di coloro che vincono un grant ERC va all'estero a utilizzarlo!

Andando verso le conclusioni è importante sottolineare ancora che la situazione attuale vede le università impegnate a promuovere quanti più studenti possibile perché valutate dal Ministero in base al numero di studenti che passano gli esami di profitto: l'idea assurda è che un'università è tanto più prestigiosa quanto più alto è il numero degli studenti che vengono da lei promossi!!!

Sul versante corpo docente i tagli dei finanziamenti ordinari, il blocco del turn over e il blocco degli scatti biennali che congelano gli stipendi da cinque anni a questa parte hanno completato il disastro. Mentre da un lato esso si è arricchito di "ricercatori" a scapito dei professori con una teoricamente positiva inversione della piramide (Ordinari-Associati-Ricercatori), dall'altro ha contribuito a squalificare il corpo docente stesso e comporterà la necessità di ridargli quella dignità perduta non soltanto dalle maestre e dai professori di scuola media.

Sintomo evidente e concreto del perduto carisma dei professori universitari è quello che, ad esempio il ricorso per gli scatti biennali, che come detto prima sono stati tolti dal governo, è stato recentemente accolto solo per i magistrati e non per gli universitari (vedi i commenti di cui sopra circa la comparazione professori universitari vs magistrati).

Per concludere è bene sottolineare che le attuali situazioni di disagio sono figlie del costante attacco di una politica miope all'istituzione universitaria, attacco che si è avvalso in ogni stagione della connivenza dei "padroni" (o padrini?) dell'università stessa.

È auspicabile che ambedue queste parti vogliano dare un segnale di rinnovamento con gli universitari che dovranno essere severi nei comportamenti e responsabili nelle scelte soprattutto delle giovani leve da inserire nella filiera accademica stando attenti in modo totalmente esclusivo al merito.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. Giacometti, Persone e fatti della mia vita. Un percorso accademico nell'Italia della seconda metà del Novecento, CLEUP, Padova, 2004.

[2] A. Romano, A trent'anni dal '68. 'Questione universitaria' e 'riforma universitaria' www.cisui.unibo.it/annali/02/testi/01Romano_frameset.htm

[3] M. Alberghina, Una famiglia di accademici lunga centoventi anni, Maimone Editore, Catania, 1998.

[4] www.ilsole24ore.com/art/notizie/2013-01-31/atenei-italiani-crisi-calo-132326.shtml

Transformation of Italian Academic World from Half of Last Century to Today

After a short review of the laws on Universities from 1963 to 1980, the situation and evolution of the university system is examined, with particular attention to what happened after 1968. Final comments, somewhat bitter, close the paper.

LUIGI CAMPANELLA, ROMUALDO CAPUTO, PIERO MAZZEO, SALVATORE PIGNATARO, GIANFRANCO SCORRANO, ALDO TATICCHI, FERRUCCIO TRIFIRÒ

DIRETTIVO DEL GRUPPO SENIOR DELLA SCI

TECNOLOGIE INNOVATIVE

In questo numero desidero parlarvi di MAntA, cioè di Molecular ANT colony Algorithm. Un gruppo di ricercatori all'ETH di Zurigo (M. Reutlinger *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4244) ha sviluppato un algoritmo per il disegno razionale di librerie combinatoriali con un profilo di bio-attività definito a

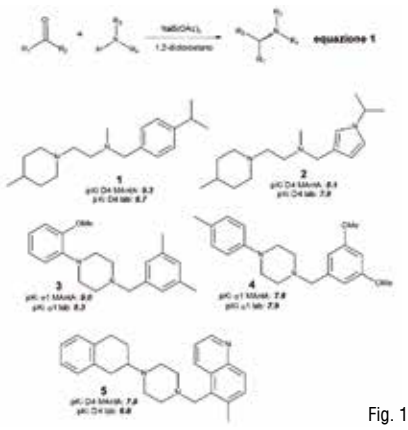


Fig. 1

partire da una reazione - o serie di reazioni - che possano essere effettuate con un gran numero di reagenti disponibili. Ciò deriva da un *software* che è in grado di "adattare" le sue scelte, di valutare appunto i reattivi sulla base della probabilità che i prodotti della reazione siano potenzialmente affini per una molecola bersaglio/*target* biologico, e quindi di suggerire al *medicinal chemist* (sapete che preferisco questa definizione rispetto al nostro chimico farmaceutico) quali composti sintetizzare. Confesso che le figure originali del lavoro, in cui si vede una formichina (il software MAntA) che attraversa un vasto terreno (le combinazioni dei reattivi virtuali che, combinati, producono una libreria) seguendo i feromoni rilasciati (le combinazioni fra reattivi che producono composti bio-attivi), ha contribuito alla mia selezione…

Il gruppo in questione ha scelto una fra le più robuste reazioni organiche, spesso sfruttata per applicazioni farmaceutiche: l'amminazione riduttiva (eq. 1, Fig. 1). Le ammine ed i composti carbonilici commercialmente disponibili da parte di tre aziende *leader* del settore sono stati inizialmente filtrati per eliminare gruppi funzionali/decorazioni con potenziali effetti tossici, oppure impartenti caratteristiche chimico-fisiche non compatibili con una buona biodisponibilità e farmacocinetica. I risultanti 2.879 composti carbonilici e le 7.062 ammine originano una libreria virtuale/*in silico* di più di 20 milioni di prodotti; fra questi, MAntA ha selezionato 3.529 composti "mirati" verso due bersagli rilevanti nell'area neuropsichiatrica - ligandi di recettori dopaminici D4 e di recettori oppioidi sigma-1. MAntA ha fornito anche previsioni riguardo alla selettività dei composti selezionati (Fig. 1): l'arilpiperidina **1** dovrebbe essere un potente sigma-1 ligando, mentre il suo analogo **2** dovrebbe anche essere molto selettivo rispetto a recettori oppioidi simili; analogamente, se l'arilpiperazina **3** dovrebbe essere un potente ligando di recettori dopaminici D4, l'analogo **4** dovrebbe essere estremamente selettivo, mentre il composto **5** sarebbe un esempio volutamente "poli-farmacologico"/multi-*target*. Si noti infine come i valori di pK_i predetti da MAntA siano in generale accordo con quanto osservato in laboratorio: metodo semplice, efficace e - sembra - predittivo a priori, non a posteriori.

Parliamo infine di *chemogenomic fitness signatures* (A.Y. Lee *et al., Science*, 2014, **344**, 208). Niente palestre per il benessere, o firme da notai: piuttosto, un imponente sforzo iniziato saggiando una collezione di 50.000 composti per la loro capacità di inibire la crescita di cellule di lievito. I 3.250 positivi risultanti sono poi stati sottoposti ad un "incrocio" genetico di ablazione/cancellazione, per vedere quali fra i circa 1.100 geni essenziali (*HIP screening*) o fra i circa 4.800 accessori (*HOP screening*) del lievito, se non presenti, provocano l'inattività del composto. Lo *HIP* screening ha permesso agli autori di selezionare 317 composti, agenti su 121 geni essenziali del lievito diversi; ed ha permesso di compilare un estremamente complesso - ma estremamente utile! - "atlante" di connessioni fra *pathway* metabolici collegati. Su questi *pathway* agiscono modulatori qui confermati (cioè a dire con meccanismo d'azione noto in precedenza, e attribuito allo stesso *pathway* qui modulato), oppure qui identificati per la prima volta (non noti in precedenza). Esistono poi le già citate "firme", cioè l'intero profilo di "disturbo" esercitato da composti attivi su più di un bersaglio HIP od HOP: anche in questo caso, composti strutturalmente diversi fra loro e non noti per condividere azioni terapeutiche (ad esempio la 5-fluorouridina **6** e la solfonilidrazide **7**, Fig. 2) mostrano una firma simile, che origina un simile effetto su cellule di lievito - per **6** e **7**, interferenza con la biosintesi e le funzioni degli esosomi, vescicole promuoventi lo stoccaggio e/o l'eliminazione di materiale inutile per la cellula. Ancor più importante, la verifica che alcuni fra questi *chemical-genetic probes* sono parimenti attivi su cellule mammifere (ad esempio il triclorofene **8**, che induce stress mitocondriale sia su cellule di lievito che su linee tumorali leucemiche) e possono quindi fornire elementi importanti/nuovi *target* e nuovi chemotipi per il disegno razionale di nuovi composti biologicamente attivi per applicazioni terapeutiche. Non posso qui né riprodurre, né quantomeno tradurre in parole il paginone/figura riassuntiva del *network* ricavato dall'analisi chemogenomica qui brevemente descritta: buona lettura, e buona consultazione!

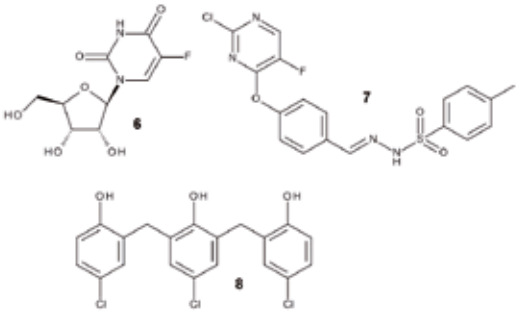


Fig. 2

PIERFAUSTO SENECI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA
UNIVERSITÀ DI MILANO

PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT

CLAUDIO DELLA VOLPE

TUTTI PAZZI PER LO SHALE!

L'8 maggio scorso è morto a Brookline, un sobborgo di Boston, alla bella età di 96 anni, Morris Albert Adelmann, un famoso economista americano, autore del libro "The Economics of Petroleum Supply".

Adelmann ha inventato uno dei concetti, sbagliati, su cui è stata ed è tuttora fondata l'idea dell'energia usata dalla nostra società industriale: il petrolio è una merce come un'altra.

In altri termini egli non assegnava al petrolio alcuno *status* speciale come risorsa non rinnovabile, considerando il problema del recupero delle risorse petrolifere semplicemente come un problema di aggiornamento dei depositi. L'idea base è che basta che l'industria petrolifera abbia all'incirca una quindicina di anni di riserve provate sottoterra; mentre essa consuma la base minerale, il suo prezzo di mercato aumenta, creando l'incentivo a rinnovare l'elenco dei depositi attraverso l'esplorazione e lo sviluppo. Questa è una di quelle idee che Enzo Tiezzi avrebbe giudicato la base delle assurdità a cui porta un'economia considerata come indipendente dalla Natura, un'economia tradizionale, contrapposta a quella economia-ecologica, l'ecological economics al cui sviluppo dedicò tutta la sua vita.

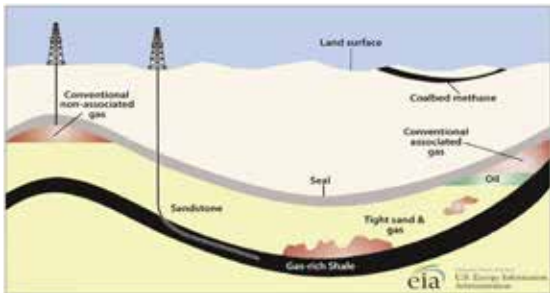
Il petrolio, e in genere tutte le risorse non rinnovabili (o anche quelle rinnovabili usate al di sopra del loro carico ecologico o *carrying capacity*) non sono una merce come un'altra, specie quando poi sono una sorgente di energia; a quel punto si sommano due limiti ben evidenti: da una parte l'aumento crescente del loro costo estrattivo (in termini energetici, non economici) e questo può poi superare il valore per cui ha senso usarlo come risorsa energetica, teoricamente un EROEI=<1, ma in realtà un EROEI di qualche unità è già pesante da sopportare per il nostro tipo di società (era 3 nel XVII secolo). Se i primi campi petroliferi texani erano a 20 metri sottoterra, ormai è normale cercare a 5-6.000 metri o anche più o sotto il mare o infine cercare materiali che stanno diventano petrolio ed "aiutarli a trasformarsi" o gas incorporati nel contesto argilloso in modo da doverli strappare a tale roccia usando grandi quote di energia e di materiali estranei[1].

Comunque sia l'idea che basta investire di più è alla base dei crescenti ed ormai insostenibili impegni dell'industria petrolifera ed in genere del settore fossile.

Un buon esempio ci viene dal cosiddetto shale oil (petrolio da scisto, ma c'è anche lo *shale gas*, e spesso viene riferito come "tight oil", mentre il termine *shale oil* alternativamente viene riferito al kerogene, petrolio non ancora completamente formatosi ed ottenibile per trattamento termico), la nuova sorgente di energia, che fa gridare al miracolo e che sembra possa trasformare gli USA in esportatore netto di risorse fossili (la realtà è che il greggio da shale è "leggero" e gli impianti americani fanno fatica ad utilizzarlo, per cui cercano di esportarlo[2]); la cosa è molto dubbia dato che gli USA consumano l'equivalente di 18,8 Mbarili al giorno, ma ne producono solo 10 (dati BP 2013)[3] e anche le ottimistiche previsioni di Maugeri (citate più avanti) arrivano al massimo ad altri 5 Mbarili; ma queste sono bazzecole aritmetiche per i veri credenti della religione di Adelmann.

Un recentissimo articolo comparso sul sito di Bloomberg, un'azienda che fornisce un software di analisi finanziaria e news agli investitori, proprietaria di *Businessweek* e che è attiva nel settore energetico[4], parla del tema e fa giustizia di altri articoli e interviste fra le quali spiccano quelle al nostro Maugeri, il cavaliere del fracking[5]. In questo articolo, che certo non è sospettabile dei medesimi peccati dei "terroristi ecologici" nostrani (come li chiama Confindustria), l'analisi è drammatica e perentoria fin dal titolo: "*La crisi scuote il settore dello shale mentre i frackers rischiano il tutto per tutto.*"

Il settore shale è fatto di moltissime piccole compagnie alle quali le grandi hanno lasciato il compito e il rischio di questa fase pericolosa. L'articolo riporta i dati di 61 compagnie esaminate da Bloomberg le quali hanno accresciuto la loro produzione ma molto di più i loro debiti. Le spese per interessi della Exxon sono lo 0,1% delle vendite, mentre sono il 10% per queste compagnie. Il loro fatturato è aumentato del 5,6% ma i loro debiti sono raddoppiati; le spese per interessi sono arrivate per queste 61 compagnie a 2 miliardi di dollari nel primo trimestre dell'anno in corso, e la cosa è comprensibile dato che stiamo parlando di un totale di debiti di 164 miliardi di dollari! Questi interessi sono diventati il 4% del loro fatturato. Dall'articolo di Maugeri si capisce il motivo: nel 2012 per mantenere i livelli produttivi gli USA hanno perforato 45.000 pozzi contro i poco più di 3.000 nel resto del mondo; la vita di un pozzo shale è di circa 1 anno, mentre quella di uno tradizionale è di 30 anni; certo i costi unitari sono più bassi ma immaginate lo spreco di risorse e di territorio! Le compagnie si trovano quindi strette fra due forze contraddittorie: da una parte la necessità di ridurre il debito le spingerebbe a ridurre le loro spese, ma d'altra parte devono aumentare la produzione per ridurre i debiti e per fare ciò devono investire in nuovi pozzi; la conclusione viene ben espressa da Benjamin Dell, un managing partner della Kimmeridge Energy, che finanzia questo settore: "*The list of companies that are financially stressed is considerable,*" "*Not everyone is going to survive. We've seen it before*". E questo fu l'epitaffio dello shale.



BIBLIOGRAFIA

[1] Si veda per esempio https://ilblogdellasci.wordpress.com/2014/06/22/storie-di-macromolecole-ed-energia/

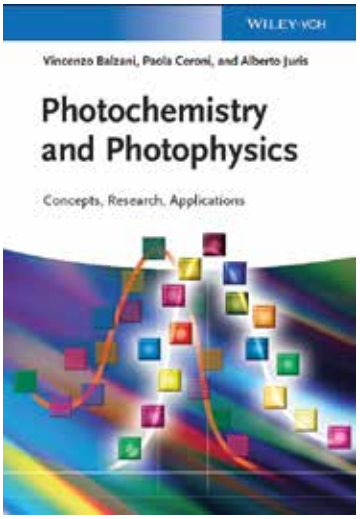
[2] www.ilsole24ore.com/art/finanza-e-mercati/2014-06-27/sorpresa-stati-uniti-hanno-esportato-greggio-svizzera-185942.shtml?uuid=AB469UVB

[3] I dati del 2012 da EIA danno rispettivamente 18 e 11.

[4] www.bloomberg.com/news/print/2014-05-26/shakeout-threatens-shale-patch-as-frackers-go-for-broke.html

[5] http://economia.ilmessaggero.it/home/il_nuovo_petrolio_far_degli_usa_il_primo_produttore_al_mondo_nel_2017/297606.shtml#); vedi anche: http://ugobardi.blogspot.it/2014/06/turiel-aggiornamenti-sulla-situazione.html; http://ugobardi.blogspot.it/2014/06/perche-non-finiremo-mai-il-petrolio.html

CLAUDIO DELLA VOLPE
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT



PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS. CONCEPTS, RESEARCH, APPLICATIONS

DI V. BALZANI, P. CERONI, A. JURIS
WILEY-VCH
PAG. 504, RILEGATO, 72 EURO, EBOOK 61,99 EURO

Questo libro è unico e, per molti aspetti, sorprendente: partendo dai concetti fondamentali, giunge a trattare le frontiere della ricerca in un campo della scienza in rapida espansione, abbracciando tematiche incredibilmente estese e disparate, seppure collegate dalla stessa matrice fondamentale.
Molti dei nuovi campi di ricerca aperti dalla scienza e dalla tecnologia negli ultimi decenni sono strettamente connessi all'interazione tra luce e materia e quindi alla fotochimica e alla fotofisica.
Una diretta conseguenza di questi recenti sviluppi è che il numero di ricercatori che nel mondo lavorano nell'area dell'interazione luce-materia sta crescendo in maniera esponenziale. È evidente tuttavia che per sfruttare a pieno le potenzialità della fotochimica e fotofisica, è necessaria una solida preparazione di base.
Questa premessa rende conto della complessità e della vastità della tematica, nonché del fatto che era impossibile trovare (fino ad adesso), nel panorama internazionale, un testo capace di affrontare con il necessario rigore scientifico tutti gli argomenti sopra citati. Ottimi libri di fotochimica sono da tempo disponibili, così come testi nei quali si discutono alcune delle tecnologie fotofisiche più avanzate. Mancava però un testo capace, allo stesso tempo, di illustrare i concetti di base della fotochimica e fotofisica, di collegarli fra loro e di dimostrare come hanno trovato applicazione in una grande varietà di processi di interesse pratico. Il presente libro colma questa lacuna.

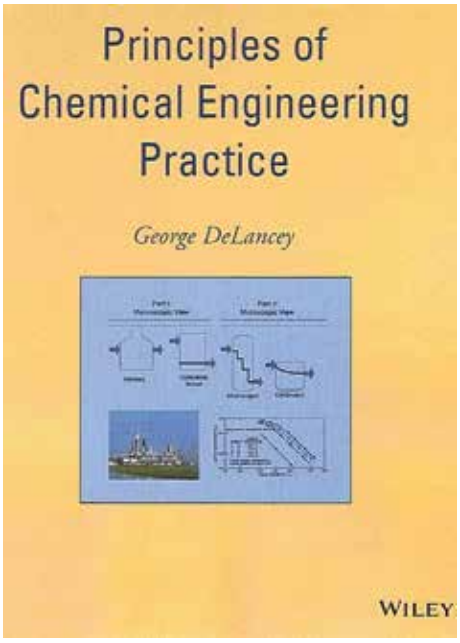
Dopo un capitolo introduttivo, i capitoli 2-4 riassumono i fondamenti della fotochimica e fotofisica molecolare e la descrizione quantomeccanica dei processi di assorbimento elettronico e delle proprietà chimiche e fisiche degli stati eccitati. Il passaggio da sistemi molecolari a supramolecolari è l'oggetto dei capitoli 5 e 6 (che comprendono, tra l'altro, interazioni nei sistemi a valenza mista e donatori-accettori, reazioni di spegnimento, inclusi approfondimenti sulla teoria di Marcus per il trasferimento elettronico), mentre le proprietà fotochimiche e fotofisiche delle molecole organiche e dei complessi metallici sono discusse, rispettivamente, nei capitoli 7 e 8.
Il capitolo 9 illustra metodi di interconversione tra luce ed energia, quali la chemiluminescenza nelle sue varie forme. In ogni capitolo, il rigore scientifico si sposa con la chiarezza e la semplicità espositiva, corredata da esempi ed illustrazioni (spettri di assorbimento ed emissione, diagrammi di vario tipo, schemi) tutti ben selezionati. Alcuni argomenti sono approfonditi in boxes, permettendo così la fruizione del testo a vari livelli.
I primi nove capitoli costituiscono già un libro di fotochimica di elevato standard internazionale, ma rappresentano solo la metà del presente testo, che prosegue con la trattazione di aspetti ed applicazioni molto recenti, illustrandone le basi scientifiche e le potenzialità. È il caso degli argomenti affrontati nel capitolo 10 (Dispositivi e macchine molecolari azionate dalla luce) e nel capitolo 11 (Fotosintesi naturale ed artificiale). Questi due capitoli sono veramente affascinanti: comprendono discussioni sugli aspetti molecolari dell'elaborazione dell'informazione ottica e della conversione dell'energia solare e propongono linee guida per la progettazione molecolare (o supramolecolare) di sistemi artificiali capaci di svolgere specifiche funzioni.
Il capitolo 12 è dedicato alle tecniche sperimentali e contiene tutte le informazioni necessarie per condurre esperimenti di fotochimica nonché la descrizione del funzionamento delle apparecchiature, dalle più semplici alle più complesse come i laser usati per gli esperimenti risolti nel tempo e nella rivelazione di transienti a vita breve.
Il capitolo 13 è dedicato all'effetto della luce sui sistemi biologici, campo di ricerca di grande attualità. Il meccanismo della visione e il danno fotochimico che può prodursi in sistemi biologici, la terapia fotodinamica, il controllo del rilascio dei farmaci sono alcuni tra gli argomenti discussi. I tre capitoli finali sono dedicati ad applicazioni tecnologiche (capitolo 14), alla fotochimica come attore fondamentale della "chimica verde" (capitolo 15) ed a ricerche di frontiera (capitolo 16). In particolare, il capitolo 14 illustra argomenti quali il fotocromismo, la fotochimica atmosferica, le celle solari di vario tipo, i materiali elettroluminescenti, la fotopolimerizzazione, la sintesi fotoindotta delle vitamine e le molteplici applicazioni dei sensori, anche in biologia e medicina. Il capitolo 15 discute, tra l'altro, la fotocatalisi, omogenea ed eterogenea, e l'uso dell'energia solare nella sintesi "verde". Il capitolo 16 illustra in dettaglio dieci esempi, ben selezionati, di ricerca scientifica di frontiera

in campi di grande interesse teorico o applicativo, tratti dalla letteratura più recente. L'approfondita trattazione degli argomenti, la chiarezza dell'esposizione e l'oculata scelta degli esempi scelti per le discussioni sono i punti di forza di questo libro. È un testo che l'ambiente scientifico internazionale attendeva da anni e non poteva che venire da uno dei gruppi leader del panorama fotochimico mondiale.
Raccomando il libro di Balzani, Ceroni e Juris come libro di testo per i corsi di fotochimica a vari livelli e sono certo sarà molto apprezzato nelle università e anche nei centri di ricerca industriali che operano nel campo dell'interazione luce-materia.

SEBASTIANO CAMPAGNA

PRINCIPLES OF CHEMICAL ENGINEERING PRACTICE

G. DELANCEY
WILEY
PAG. 429, RILEGATO, 117 STERLINE



La scienza dell'ingegneria chimica è maturata nella seconda metà del secolo scorso sulla scia dello sviluppo dell'industria chimica che stava dilagando a macchia d'olio, occupando una posizione di sempre maggior rilievo in gran parte delle attività produttive. La sua affermazione ha trovato una piena giustificazione nella tendenza verso il gigantismo degli impianti industriali chimici, petrolchimici e petroliferi che necessitavano una piena consapevolezza dei corrispondenti metodi di progettazione, in ottemperanza al loro elevato costo e alla necessità di una loro gestione sempre più affidabile. Nel contempo essa risponde alla necessità intellettuale dei suoi cultori di poter operare fruendo di metodologie di progettazione e simulazione sempre più affidabili ed accurate perché basate su presupposti scientifici, solidi e profondi. Come dovrebbe verificarsi per ogni tecnologia di successo.
Le ricerche in corso infatti riguardavano, e riguardano tuttora, l'approfondimento delle condizioni di equilibrio di sistemi a più componenti con più fasi e lo studio dei fenomeni di trasporto, in entrambi i casi riconducendosi ai corrispondenti eventi molecolari affrontati mediante la meccanica statistica.
Il volume in esame offre una trattazione integrata degli aspetti precedenti ed è frutto di quarant'anni di esperienza di insegnamento della materia da parte dell'autore, oltre che alla sua partecipazione allo sviluppo di attività industriali.
L'opera è divisa in due sezioni. La prima riguarda l'analisi macroscopica dei processi e degli impianti, soffermandosi sulla formulazione dei bilanci globali di materia e calore. La seconda è invece articolata sulle caratteristiche specifiche delle diverse apparecchiature, considerando in particolare quelle dei processi di separazione, di scambio di calore e materia e i reattori chimici. In corrispondenza di quest'ultimo aspetto viene anche sviluppata una trattazione approfondita della cinetica chimica con particolare riferimento ai processi catalitici.
La trattazione teorica è associata alla simulazione di alcuni processi specifici in grado di offrire una sintesi di come si devono applicare le diverse conoscenze approfondite teoricamente.
Nell'insieme si tratta di un'opera di indiscutibile utilità per l'insegnamento dei principi di un settore tecnologico che oltre ad un' intrinseca rilevanza ha significative ricadute anche per la soluzione di problemi riguardanti la progettazione di apparecchiature di impiego in attività produttive diversificate.

SERGIO CARRÀ

Ensinger

TECAPEEK®, esecuzione impeccabile.

Il materiale termoplastico più versatile, con caratteristiche eccezionali ed uniche: prodotto utilizzando esclusivamente materia prima Victrex® PEEK, è sottoposto ad analisi e controlli ripetuti lungo tutta la filiera per garantire la massima costanza qualitativa.

TECAPEEK® è un'armonica sinfonia di proprietà meccaniche, resistenza al creep, stabilità dimensionale, scorrevolezza, resistenza all'usura, inerzia chimica, atossicità, temperature di esercizio elevate e ottima lavorabilità.

Che operiate nel settore chimico industriale, petrolchimico, meccanico, aerospaziale, alimentare o farmaceutico, esiste un accordo comune:
TECAPEEK®, musica per le vostre idee.

- Tondi
- Lastre
- Tubi
- Particolari a disegno.

Ensinger Italia srl - tel. 0331.562111 - home@ensinger.it - www.ensinger.it

Thermo
SCIENTIFIC

Sappine di più

La Nuova Generazione di soluzioni Thermo Scientific™ GC-IRMS offre un significativo passo avanti in termini di prestazioni analitiche e capacità di analisi del campione isotopico, superando le sfide di oggi nel campo delle analisi isotopiche. Gli isotopi ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O and ^{2}H in matrici di GC complesse forniscono agli scienziati una ricchezza di informazioni per conoscere la storia e l'origine dei campioni.

con la Generazione Futura GC-IRMS

- Visita thermoscientific.com/GC-IRMS
- Per maggiori informazioni: sara.gagliardi@thermofisher.com

Soluzioni
Thermo Scientific GC-IRMS
Delta V™ Isotope Ratio MS
TRACE™ 1310 GC
Unità di Preparazione GC IsoLink II™
Interfaccia Universale ConFlo IV™

Stile di vita sano | **Autenticazione dei cibi** | **Prestazioni sportive** | **Ambientale forense** | **Esplorazione energia**

© 2014 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries.